



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. MICKAEL POMES-HADDA

le lundi 16 novembre 2015

Titre :

CARACTERISATIONS ET PERFORMANCE DES ASSEMBLAGES
COLLES EPOXYDE-AMINE/ALUMINIUM

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. FRANCIS MAURY

MME MAELENN AUFRAY

Rapporteurs :

M. LIONEL FLANDIN, UNIVERSITE DE SAVOIE CHAMBERY-ANNECY

M. SÉBASTIEN TOUZAIN, UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

Membre(s) du jury :

Mme VALERIE NASSIET, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Président

M. FRANCIS MAURY, INP TOULOUSE, Membre

Mme LENAÏK BELEC, UNIVERSITE DE TOULON, Membre

Mme MAELENN AUFRAY, INP TOULOUSE, Membre

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) au sein de l'équipe Surfaces : Réactivité-Protection (SURF).

J'adresse en premier lieu mes remerciements à Francis MAURY, Directeur de recherche au CIRIMAT et à Maëlen AUFRAY, Maître de conférences au CIRIMAT, qui ont assuré le suivi de l'ensemble de mon travail de thèse. Leurs conseils scientifiques, techniques et divers, et leur soutien m'ont été essentiels pour mener à bon terme ce travail. Merci pour tout !

Je remercie Mme. Valérie NASSIET, Professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Que M. Lionel FLANDIN, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, et M. Sébastien TOUZAIN, Professeur à l'Université de La Rochelle, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit et pour leurs remarques constructives.

Je remercie également Lenaïk BELEC, Louise TRAVE-MASSUYES et Sombel DIAHAM d'avoir accepté de participer au jury.

Je tiens à remercier toutes les personnes du laboratoire qui m'ont apporté leur aide et leur amitié durant le temps que j'y ai passé, notamment tous les membres de l'équipe SURF qui auront été d'un grand soutien tout au long de cette thèse.

J'associe également à ce travail de thèse toutes les personnes qui ont contribué à l'ensemble des résultats obtenus, Sombel DIAHAM et François SAYSOUK pour leur précieuse aide en spectroscopie diélectrique, Louise TRAVE-MASSUYES et Ahmed TOUHAMI pour m'avoir aidé à mieux comprendre le monde de l'analyse par intervalle et pour l'aide à la prise en main de SADE, et je n'oublierai pas Olivier MARSAN pour son aide en spectroscopie infra-rouge.

Un grand merci également à tous les autres doctorants du CIRIMAT (Jean, Aurélien, Ugras, Clément, Andréas, Maxime ...) pour leur soutien au cours de ces trois années. Je remercierai aussi également Fatah mon collègue de bureau tout au long de ces trois années

Remerciements

(t'inquiètes pas un jour St-Etienne gagnera quelque chose!), je remercie également Marie-Laure, bien qu'arrivée en fin de thèse elle aura su animé le bureau.

Some few words in english for Adam MITCHELL, it was a pleasure to meet you, and see you soon in London for your PhD Defense!

Pour terminer je voudrai remercier mes proches, amis et famille qui m'auront soutenu tout au long de cette thèse. J'embrasse mes parents pour tout ce qu'ils ont fait depuis le début et pour m'avoir toujours soutenus dans mes choix, je les aime très fort! J'embrasse également mes grands-parents, mes oncles et tantes, mon parrain et ma marraine qui auront fait le déplacement jusqu'à Toulouse pour assister à ma soutenance. Un grand merci aussi à tous mes amis qui auront été là pour m'aider à penser à autre chose (Gaël, Bastien, Thomas, Romain).

Table des matières

Liste des acronymes	8
Introduction générale	10
1 État de l’art sur le vieillissement de multi-matériaux.	12
1.1 Les polyépoxydes dans les assemblages collés	13
1.1.1 Polymérisation des polyépoxydes	13
1.1.2 Structure des polyépoxydes	15
1.1.3 Les interphases	17
1.1.3.1 Rappel sur les théories de l’adhésion	18
1.1.3.2 Les interphases polymère/métal	19
1.1.3.3 Les interphases dans les systèmes époxyde-amine/métal . . .	19
1.2 Vieillissement des assemblages polyépoxydes/métal	28
1.2.1 Vieillissement physique.	29
1.2.2 Vieillissement hygrothermique	30
1.2.2.1 Modification de la structure, de la géométrie et des propriétés du polymère.	31
1.2.2.2 Interactions physiques eau/polyépoxyde	32
1.2.2.3 Phénomène d’hydrolyse et de lessivage : vieillissement chimique	33
1.2.3 Les effets du vieillissement hygrothermique sur les interphases	34
1.3 Relaxations dans les matériaux polymères	36
1.3.1 Équivalence Temps-Température	37
1.3.2 Modélisation	39
1.3.2.1 Debye	39
1.3.2.2 Distribution des temps de relaxation	39
1.4 Analyse numérique.	41
1.4.1 Estimation des erreurs	41
1.4.2 Méthode des moindres carrés	42
1.4.3 Analyse par intervalles	43
1.4.4 De SIVIA à SADE	44
1.5 Conclusion et stratégie d’étude.	46

TABLE DES MATIÈRES

2	Matériaux et méthodes expérimentales	48
2.1	Présentation de l'adhésif et du substrat utilisés	49
2.1.1	Substrat d'aluminium	49
2.1.2	L'adhésif poly-époxyde	49
2.1.3	Préparation des échantillons	50
2.2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	55
2.3	Flexion trois points	56
2.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.	57
2.5	Spectroscopie diélectrique	59
2.6	L'algorithme SADE	60
3	Caractérisation de l'état initial	64
3.1	La spectroscopie diélectrique : une analyse non destructive	65
3.1.1	Les différentes relaxations sous-vitreuses	68
3.1.2	Influence de la longueur entre nœuds de réticulation sur les relaxations sous-vitreuses	69
3.1.3	Influence de la stœchiométrie sur les relaxations sous-vitreuses	72
3.2	Caractérisation des interphases	82
3.2.1	Analyses non destructives (spectroscopie diélectrique)	82
3.2.2	Analyses destructives	91
3.3	Discussion/conclusion du chapitre 3	96
4	Suivi des vieillissements	102
4.1	Vieillissement en condition ambiante	103
4.1.1	Analyses destructives	103
4.1.2	Spectroscopie diélectrique	112
4.1.2.1	Effets sur les relaxations expérimentales sous-vitreuses à 25 °C	112
4.1.2.2	Effet sur la relaxation expérimentale β	118
4.2	Vieillissement hygrothermique	124
4.2.1	Analyses destructives	124
4.2.2	Spectroscopie diélectrique	133
4.2.2.1	Effets sur les relaxations expérimentales sous-vitreuses à 25 °C	133
4.2.2.2	Effet sur la relaxation expérimentale β	139
4.3	Discussion/conclusion du chapitre 4	151
	Conclusion générale	161
	Bibliographie	165
	Annexe 1 : Interval Analysis : A New Tool for the Characterization of an Epoxy-Amine/Aluminium System	177
	Annexe 2 : Preconditioned set inversion for the enhanced estimation of dielectric relaxation parameters	191

Liste des acronymes

Abréviations	Significations
CSP	Problème de Satisfaction de Contrainte
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DAE	Diaminoethane
DDA	Diméthyl dodécylamine
DETA	Diéthylènetriamine
DMA	Analyse Mécanique Dynamique
DGEBA	Diglycidyl Ether du Bisphenol A
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
E_a	Énergie d'activation
F_{max}	Force maximale à la rupture
IPDA	Isophorondiamine
PA	Propylamine
PE	Polyéthylène
PU	Polyuréthane
PVD	Dépôt physique par phase vapeur
$r = \frac{a}{e}$	Rapport stœchiométrique entre l'amine (a) et l'époxyde (e)
RH	Humidité Relative
SADE	SIVIA Applied to Dielectric spectroscopy
SIVIA	Set Inversion Via Interval Analysis
T_g	Température de transition vitreuse
ε^*	Permittivité diélectrique complexe
ε_∞	Permittivité à fréquence infinie
ε'	Partie réelle de ε^*
ε''	Partie imaginaire de ε^*
$\Delta\varepsilon$	Intensité des relaxations de Debye
τ	Temps de relaxation
τ_0	Facteur pré-exponentiel

Introduction générale

Dans les années 50, l'apparition des assemblages collés a permis de révolutionner certains secteurs comme l'aéronautique, avec les premières synthèses d'époxydes. De nos jours, les polyépoxydes sont utilisés dans de nombreux domaines industriels tels que l'aéronautique et l'espace (fabrication d'éléments structurels pour les avions, les fusées et les satellites), la construction (revêtement des sols), le transport, et à un degré moindre l'électronique. Ces matériaux s'adressent ainsi à des secteurs civil et militaire.

Les polyépoxydes présentent de nombreux avantages : leur principale fonction est le collage (matrice dans des matériaux composites, assemblages multi-matériaux). Ils sont également souvent utilisés comme agents d'étanchéité et de protection contre la corrosion. Enfin, les assemblages collés présentent une alternative intéressante aux techniques d'assemblage conventionnelles utilisées dans l'industrie, tel que le rivetage, le soudage, le boulonnage. . . Ces assemblages ont l'avantage, par rapport aux techniques citées précédemment, d'amener un gain de poids considérable, une baisse des coûts ou encore une répartition plus homogène des contraintes dans le joint de colle, en plus d'avoir l'avantage de mettre en contact des matériaux différents.

Cependant, l'un des problèmes majeurs réside dans le vieillissement souvent mal maîtrisé des assemblages collés. D'une manière générale, la contrainte, la chaleur et l'humidité constituent les principaux facteurs d'endommagement des assemblages, touchant soit directement les propriétés intrinsèques de l'adhésif, ou diminuant fortement l'adhérence à l'interface substrat/adhésif.

Dans cette étude, nous nous sommes consacrés à la caractérisation des interphases et nous mettrons en exergue leur rôle primordial. Ces interphases, pouvant atteindre des épaisseurs de l'ordre de la centaine de micromètres, sont obtenues lorsque qu'un mélange liquide de prépolymère époxyde-amine est mis en contact avec un substrat métallique (l'aluminium a été choisi dans cette étude). Ces interphases ont déjà été étudiées, notamment leur formation, et ces travaux montrent une variation des propriétés par rapport au polymère en volume [1–6]. Dans ce mémoire de thèse, nous proposons de suivre le vieillissement de ces interphases.

Le chapitre 1 présentera un état de l'art sur le vieillissement des multi-matériaux dans les systèmes étudiés qui permettra de rappeler le rôle des interphases dans un multi-matériaux, ainsi que leurs propriétés. Puis les différents mécanismes de vieillissements des multi-matériaux ainsi que leur comportement seront abordés.

Le chapitre 2 présentera les divers matériaux (substrat d'aluminium, polymère époxydes et co-monomère amine) qui seront utilisés au cours de cette étude. Nous présenterons les

diverses techniques d'analyse et de préparations de chaque échantillon pour les méthodes d'analyse utilisées. Parmi les différentes techniques employées, nous pouvons citer la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la flexion trois points utilisée comme test d'adhérence, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), ou encore la spectroscopie diélectrique.

Le chapitre 3 présentera les résultats de la caractérisation de l'état initial des différents systèmes étudiés. Cette caractérisation différenciera les analyses destructives (DSC, flexion trois points, spectroscopie infra-rouge) de la spectroscopie diélectrique qui est une analyse non destructive. Nous obtiendrons ainsi des paramètres liés à chaque système étudié (température de transition vitreuse T_g , adhérence, épaisseur des interphases) grâce aux analyses destructives. La spectroscopie diélectrique nous apportera des informations sur la dynamique moléculaire. Nous étudierons plus en détail les relaxations sous-vitreuses obtenues expérimentalement sur nos spectres diélectriques dans nos conditions d'étude ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$) grâce à un algorithme nommé SADE utilisant comme modèle une somme de relaxations de Debye.

Le dernier chapitre nous permettra de suivre l'évolution des différentes caractéristiques déterminées à l'état initial au travers de deux types de vieillissements : un vieillissement "ambient" à température et humidité non contrôlées, et un vieillissement hygrothermique (avec une humidité supérieure à 85 % et une température de $6 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nous aurons donc un suivi des températures de transition vitreuse, de l'adhérence, de l'épaisseur des interphases, ainsi que de la composition chimique des interphases. La spectroscopie diélectrique nous permettra de suivre l'évolution des relaxations de Debye trouvées à l'état initial.

Pour finir, la conclusion générale, rappellera les différents résultats obtenus pour les systèmes étudiés au cours de cette étude. Et présentera quelques perspectives d'études pour exploiter pleinement nos résultats.

Chapitre 1

État de l'art sur le vieillissement de multi-matériaux.

Sommaire

1.1	Les polyépoxydes dans les assemblages collés	13
1.1.1	Polymérisation des polyépoxydes	13
1.1.2	Structure des polyépoxydes	15
1.1.3	Les interphases	17
1.2	Vieillissement des assemblages polyépoxydes/métal	28
1.2.1	Vieillissement physique.	29
1.2.2	Vieillissement hygrothermique	30
1.2.3	Les effets du vieillissement hygrothermique sur les interphases . . .	34
1.3	Relaxations dans les matériaux polymères	36
1.3.1	Équivalence Temps-Température	37
1.3.2	Modélisation	39
1.4	Analyse numérique.	41
1.4.1	Estimation des erreurs	41
1.4.2	Méthode des moindres carrés	42
1.4.3	Analyse par intervalles	43
1.4.4	De SIVIA à SADE	44
1.5	Conclusion et stratégie d'étude.	46

De nos jours, il est devenu nécessaire d'étudier et de comprendre des systèmes collés adhésif/substrat car ceux-ci occupent une place de plus en plus importante dans notre société. On les retrouve dans des domaines variés comme l'aéronautique, l'automobile, le BTP, l'électronique, l'optique. . . Il est donc important de comprendre les phénomènes liés à l'adhésion.

L'adhésion est un domaine transverse qui s'appuie sur des connaissances de plusieurs disciplines (physique, chimie, mécanique . . .) : en effet, lors de la mise en contact entre deux matériaux (un adhésif et un substrat) il est bon de considérer plusieurs notions liées aux domaines cités précédemment. Considérons deux cas : (i) aux temps courts (donc immédiatement après la dépose de l'adhésif sur le substrat), nous utiliserons des notions liées à la thermodynamique (mouillage) et à l'affinité chimique (entre autres), (ii) tandis qu'aux temps longs de nouveaux phénomènes entrent en jeu demandant ainsi d'autres notions, comme l'ancrage mécanique (fluage), l'interdiffusion et la création de réseaux chimiques. Une fois ces divers phénomènes terminés une interphase est créée. Il s'agit d'une zone d'épaisseur variable et possédant un gradient de propriétés par rapport aux matériaux mis en contact. Cette zone a des propriétés spécifiques qui sont difficiles à évaluer.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à un assemblage collé époxyde-amine/aluminium que nous avons caractérisé grâce à diverses expériences. Par exemple, la flexion trois points nous a permis de caractériser l'adhérence de cet assemblage.

Au travers de cet état de l'art nous chercherons à identifier les différents paramètres qui entrent en jeu lors de la formation d'une interphase ainsi que ceux qui influencent l'adhérence adhésif/substrat et sa durabilité. Ce chapitre est composé de quatre sections. Dans un premier temps nous présenterons l'adhésif utilisé, son comportement ainsi que les interactions entre ses principaux composants. Ensuite nous présenterons les interphases, leurs mécanismes de formation, leurs propriétés ainsi que leur durabilité dans un vieillissement hygrothermique. Dans une troisième partie nous parlerons des différentes relaxations dans un matériau polymère ainsi que des différents modèles existant, permettant d'analyser ces relaxations. Nous présenterons dans la dernière section l'analyse numérique qui permettra de traiter les données expérimentales obtenues en spectroscopie diélectrique afin de caractériser ces interphases. Enfin, nous conclurons et nous proposerons la stratégie d'étude qui fait l'objet de la suite de ce mémoire.

1.1 Les polyépoxydes dans les assemblages collés

1.1.1 Polymérisation des polyépoxydes

La polymérisation procède par une réaction chimique entre une résine (prépolymère) et un durcisseur. Les prépolymères utilisés font partie de la famille des DGEBA (DiGlycidyl Ether du Bisphénol A). La DGEBA DER 332 en particulier est une résine de faible viscosité (figure 1.1, avec $n = 0,03$ pour la DGEBA DER 332).

La DGEBA possède deux types de sites réactifs : les groupements hydroxyle et époxyde. La DGEBA possède une fonctionnalité en groupement époxyde qui est de deux. Pour former un réseau tridimensionnel thermodurcissable, un co-monomère (ou agent de réticulation parfois

appelé durcisseur) est utilisé pour réagir avec le pré-polymère époxyde. Les groupes époxydes étant très réactifs, ils peuvent réagir avec un grand nombre de composés chimiques : dans cette étude les durcisseurs utilisés sont des amines.

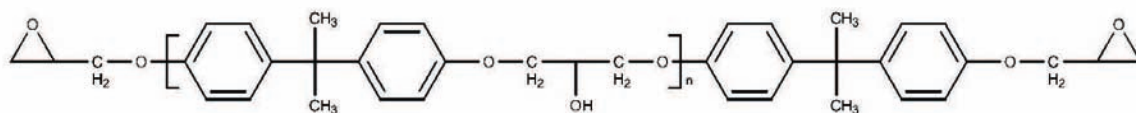


Figure 1.1 – Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA).

La réaction entre une résine époxyde et un durcisseur de type amine a été étudiée par plusieurs auteurs [2, 7, 8]. La réaction peut être décomposée en une succession d'étapes :

- Réaction entre une amine primaire et un groupe époxyde qui va conduire à la création d'une amine secondaire et d'un alcool secondaire (figure 1.2) :



Figure 1.2 – Réaction entre une amine primaire et un groupe époxyde.

- L'amine secondaire ainsi formée peut à son tour réagir avec une fonction époxyde pour former une amine tertiaire (figure 1.3) :

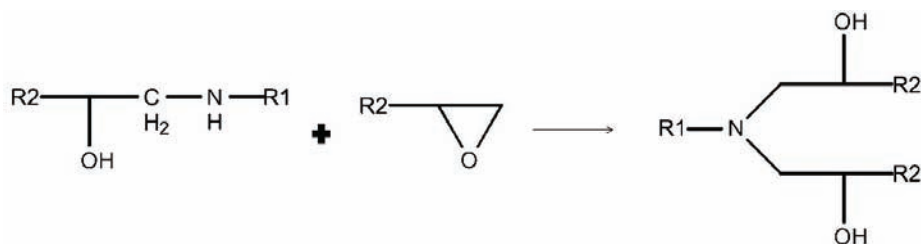


Figure 1.3 – Réaction entre une amine secondaire et un groupe époxyde.

Ces deux réactions sont des réactions d'addition où un groupe fonctionnel azote-hydrogène réagit avec un groupe époxyde. La réactivité de l'amine primaire et de l'amine secondaire est dépendante de la nature du durcisseur. Dans le cas des amines aromatiques, la réactivité de l'amine primaire va être supérieure à celle de l'amine secondaire, alors que dans le cas des amines aliphatiques (notre cas) les réactivités de deux hydrogènes se trouvant sur l'azote sont assez équivalentes. Une autre réaction peut avoir lieu simultanément aux réactions époxyde-amine et peut se produire sous certaines conditions entre la fonction époxyde et un alcool : c'est la réaction d'éthérification (ou homopolymérisation) (figure 1.4).

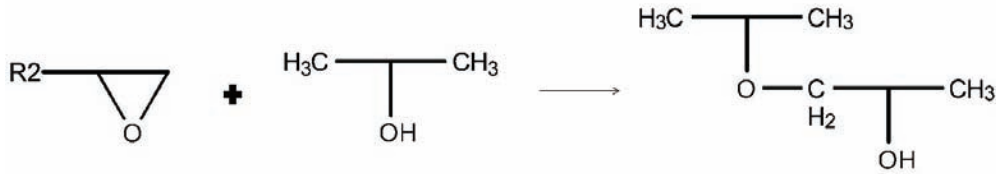


Figure 1.4 – Réaction d'éthérification.

Cette réaction d'éthérification est catalysée par des groupes hydroxyles (présents dans l'eau, les alcools, et les époxydes...) et par des amines tertiaires [9]. Comme celles-ci sont encombrées stériquement, on peut considérer que cette réaction est négligeable en l'absence de catalyseur. Dans le cas général, les réactions époxyde-amine sont beaucoup plus dominantes que celles d'éthérification. Ces dernières n'étant observées que dans le cas de mélanges présentant un excès de fonctions époxydes. Cependant, lorsque l'amine se retrouve au contact d'un substrat métallique, il a été observé une dissolution de la couche superficielle d'hydroxyde métallique [2, 6, 8, 10–12], ce qui peut entraîner la diffusion de ces groupements hydroxydes au sein du mélange liquide, favorisant la réaction d'éthérification [8].

Les expériences ont été effectuées avec des monomères époxydes et amines en proportions stœchiométriques ($r = 1$), rapport stœchiométrique que l'on peut définir par :

$$r = \frac{a}{e} = \frac{f_{\text{amine}} \cdot n_{\text{amine}}}{f_{\text{époxyde}} \cdot n_{\text{époxyde}}} \quad (1.1)$$

- a : nombre de mole de fonctions amines
- e : nombre de mole de fonctions époxydes
- f : fonctionnalité
- n : nombre de mole de molécules

Le choix d'un rapport stœchiométrique égal à un nous permet d'obtenir un réseau dense dont la température de transition vitreuse (T_g) est maximale. Ce rapport a aussi un effet sur les taux de conversion des fonctions amines. Une plus forte teneur en amine aura pour conséquence une augmentation du taux de conversion [13, 14].

Il est aussi important de noter que certains auteurs ont étudié les effets de l'eau sur la polymérisation des polyépoxydes lors de la polymérisation [13]. D'autres ont rapporté que l'eau pouvait accélérer la réaction de polymérisation [15, 16].

1.1.2 Structure des polyépoxydes

Lors de la polymérisation d'un polyépoxyde, la formation d'un réseau tridimensionnel va avoir lieu, ce qui va engendrer un thermodurcissable (figure 1.5). Lors de la formation d'un réseau polymère, deux changements de phases peuvent se produire : *la gélification* et *la vitrification*.

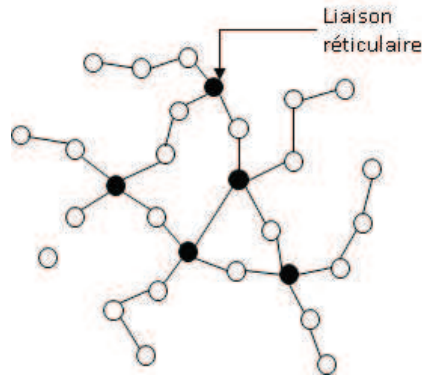


Figure 1.5 – Représentation du réseau d'un thermoset.

- La gélification est une transformation irréversible lors du passage de l'état liquide vers l'état de gel élastique. Cette transformation est dépendante du rapport stœchiométrique mais indépendante de la température. Elle est caractérisée par la formation d'une macromolécule de masse molaire dite infinie. À la fin de ce processus, le matériau présente une fraction gel insoluble et une fraction soluble. La gélification n'influence pas la réticulation, la vitesse de réticulation reste inchangée ;
- La vitrification est une transformation réversible d'un liquide visqueux (ou d'un gel viscoélastique) en un solide viscoélastique vitreux lorsque la température de transition vitreuse devient égale à la température de cuisson. Lors de la vitrification on observe une diminution de la mobilité des chaînes moléculaires liée à l'augmentation de la masse molaire. La vitesse de réticulation devient lente, car cette vitesse est contrôlée par la diffusion des sites réactionnels. Il est possible de dévitrifier le matériau en augmentant la température de cuisson au-dessus de la température de transition vitreuse, T_g , du réseau formé.

Ce phénomène de *transition vitreuse*, caractérisé par une T_g , définit le passage d'un état vitreux, aux basses températures ($T < T_g$) où le matériau est dur et cassant avec une faible mobilité moléculaire des chaînes du polymère, à un état caoutchoutique, aux hautes températures ($T > T_g$) où le polymère est souple et extensible avec une grande mobilité moléculaire des chaînes. Cette transition est caractérisée par de fortes variations du module de Young ou du volume spécifique.

Dans le cas d'un réseau époxyde-amine, la T_g va dépendre du rapport époxyde/amine. On aura la valeur maximale, $T_{g\infty}$, pour un rapport stœchiométrique $r = 1$ [17, 18].

D'autres phénomènes comme la densité de réticulation (masse entre deux nœuds de réticulation) et la flexibilité des chaînes ont également un effet sur la T_g [19, 20] :

- Diminution de la T_g avec une diminution de la densité de réticulation [19, 20] ;
- Diminution de la T_g avec une augmentation de la flexibilité des chaînes [19, 20].

Ces différents phénomènes prenant place lors de la réticulation ont été illustrés, en 1986, par Gillham [21] grâce à un diagramme : le **diagramme TTT** (Température-Temps-Transformation)

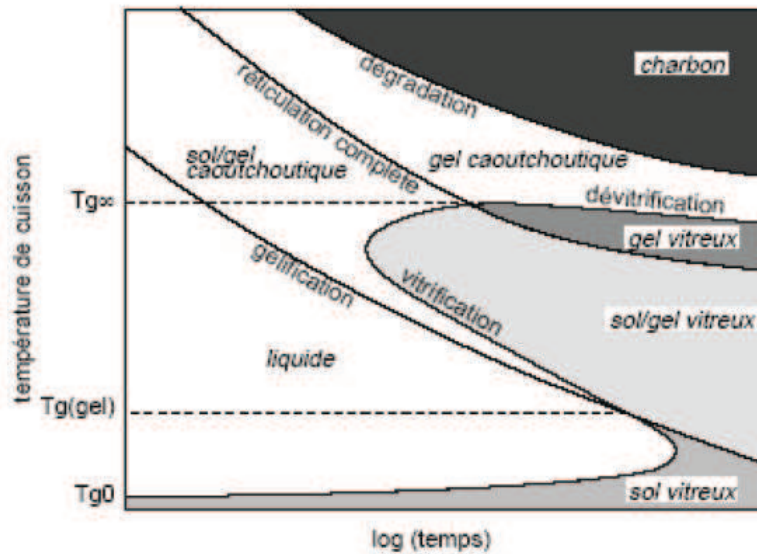


Figure 1.6 – Diagramme TTT type d'un matériau thermodurcissable

(figure 1.6). Les temps d'apparition des différents phénomènes (vitrification, gélification, réticulation complète et dégradation) sont mesurés pour différentes températures de cuisson isothermes.

Le diagramme comporte trois températures critiques importantes :

- T_{g0} est la température de transition vitreuse des composants n'ayant pas réagi ;
- $T_{g(gel)}$ pour le système réticulé à $T_{g(gel)}$, la gélification et la vitrification se produisent simultanément ;
- $T_{g\infty}$ est la température de transition vitreuse maximale du système. La courbe de réticulation représente le temps nécessaire pour que T_g atteigne $T_{g\infty}$.

1.1.3 Les interphases

Si les réactions de polymérisation des polyépoxydes en volume sont bien connues, les réactions au voisinage des interfaces (avec un substrat, ou une atmosphère) ne sont pas toutes expliquées [22]. Ces réactions mènent à la formation d'interphases. Le concept d'interphase repose sur l'existence d'une zone de transition plus ou moins épaisse et présentant une structure et des propriétés intrinsèques différentes de celles des matériaux assemblés. L'interphase est une zone importante dans l'adhérence car c'est souvent elle qui régira l'adhérence du système adhésif/substrat, c'est pourquoi il est devenu important de nos jours de bien comprendre le comportement de cette zone. De nombreuses études sur les interphases ont été réalisées et publiées dans la littérature ouverte [2, 5, 6, 11, 23]. Ces interphases se retrouvent dans de nombreux systèmes, impliqués dans des problématiques de collage, d'assemblage et de

multimatériaux. Les plus étudiés sont les systèmes époxy-amine/métal, polyéthylène/métal ou encore polyuréthane/métal.

1.1.3.1 Rappel sur les théories de l'adhésion

Avant de rentrer dans les détails sur la présentation des interphases dans les multi-matériaux polymère/métal, nous allons faire un bref rappel sur les différentes théories de l'adhésion. Il n'existe pas une seule théorie liée à l'adhésion, mais plutôt un ensemble de modèles pouvant être complémentaires et dans quelques cas contradictoires. Parmi ces théories, nous pouvons citer la théorie mécanique développée par Mac Bain [24] qui est basée sur l'ancrage mécanique entre un adhésif et son substrat, il existe aussi la théorie électrique proposée par Derjaguin [25] reposant sur la séparation des charges à l'interface lors de la mise en contact entre un solide et un adhésif. Dans le cas d'une adhésion polymère/polymère la théorie de la diffusion est utilisée, développée par Voyutskii [26]. Cette théorie est liée à la diffusion des chaînes de l'un des polymères dans l'autre, accroissant ainsi les propriétés d'adhésion. Une théorie proposée par Bikerman [27] repose sur l'existence d'une couche de transition plus ou moins épaisse, présentant une structure et des propriétés différentes de celles des deux matériaux assemblés. On peut donc considérer que l'assemblage est un système multi-couche, avec la couche de plus faible cohésion qui va déterminer l'adhérence de l'assemblage.

Ce concept porte le nom de théorie des couches de faibles cohésion (ou Weak Boundary Layers). Les principales théories qui vont nous intéresser sont la théorie thermodynamique et la théorie chimique. La première développée par Sharpe et Schonhorn [28] résulte du mouillage de la surface par l'adhésif liquide. D'après cette théorie, l'adhésion peut être obtenue grâce aux forces intermoléculaires (liaisons de types Van Der Waals) qui sont des interactions à courte distance entre les deux matériaux. Il est donc nécessaire de créer un bon contact entre les deux surfaces, c'est à dire que le polymère doit parfaitement mouiller le substrat. La théorie chimique proposée par Buchan [29] repose sur le fait que l'adhésion n'est possible que par le biais de la formation de liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre le substrat et l'adhésif. Ces liaisons sont autant de points d'ancrage qui assureront la durabilité et la résistance à la rupture de l'assemblage collé. Ces liaisons peuvent résulter soit de la réaction directe entre certaines fonctions de l'adhésif avec d'autres présentes à la surface du substrat (hydroxyde, oxyde métallique), soit de la création de liaisons par le biais d'un agent de couplage réagissant d'un côté avec le substrat et de l'autre avec l'adhésif. Chacune de ces théories rappelle un phénomène particulier de l'adhésion et ne saurait à elles seules expliquer les phénomènes d'adhésion régissant un assemblage collé. On peut cependant considérer que le phénomène de collage met en œuvre plusieurs de ces théories. Il est donc important de bien comprendre ces théories afin de pouvoir appréhender les divers phénomènes qui entrent en jeu dans un assemblage collé polymère/métal.

1.1.3.2 Les interphases polymère/métal

Dans les assemblages collés polymère/métal, il peut se former une interphase entre le polymère et le métal. Les propriétés de l'assemblage collé s'en trouvent alors modifiées. En effet, ces interphases jouent le rôle de zone interfaciale, et c'est cette zone qui va piloter l'adhérence dans un assemblage collé. Il est donc important de bien comprendre leur formation ainsi que leur comportement. Il existe des interphases dans les systèmes polymère/métal : ces interphases ont des épaisseurs allant du nanomètre jusqu'à plusieurs centaines de micromètres [8, 30]. Des études récentes démontrent la formation d'interphase dans les systèmes polyuréthane/métal [23, 31, 32] comme pour les polyépoxydes. Wehlack [33] a étudié la formation des interphases du polyuréthane (PU) avec divers métaux (or, aluminium, cuivre) déposés par dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition* (PVD)) et pour un système PU/acier sous atmosphère inerte. Pour les quatre métaux ou alliage l'auteur a pu observer deux cinétiques de réaction différentes (le PU provient de la réaction entre les groupes isocyanates et hydroxyles pour former des groupes uréthanes) entre la consommation des isocyanates dans le volume et ceux présents à l'interphase. La figure 1.7 montre que la consommation de groupes isocyanates est plus élevée dans les systèmes PU/métal que dans le volume, tandis que la formation de groupes uréthanes présente un comportement inverse. Les auteurs expliquent ce comportement par la réaction des groupes isocyanates avec l'eau adsorbée à la surface du métal et les hydroxydes présents à la surface du métal.

Nies et *al.* [31] ont aussi étudié les systèmes PU/métal, avec dépôt de métal (or, aluminium et cuivre) par PVD. Ils ont ainsi pu mettre en évidence un phénomène d'adsorption du méthylène diphényl 4,4'-diisocyanate (un des monomère du PU) à la surface du métal. D'autres auteurs ont mis en évidence, grâce à l'XPS ou la spectroscopie vibrationnelle, l'adsorption de monomères de PU à la surface du substrat métallique [35, 36]. Possart [37] a travaillé sur les interfaces polyéthylène/aluminium et note la distribution des potentiels électriques. Les résultats montrent qu'il existe une distribution de charges négatives dans les dix premiers micromètres de la couche interfaciale. Cette distribution est attribuée aux électrons qui sont passés du métal dans la phase polymère, et elle jouerait un rôle dans l'adhérence du PE avec l'aluminium [38]. La formation de l'interphase dans le cas de polyimide/titane a été reportée [39]. L'origine de l'interphase semble venir de la pénétration des pores du titane par le polymère jusqu'à une profondeur d'environ 100 nm. Les résultats obtenus en XPS semblent démontrer que le polyimide est en contact électrique avec l'oxyde de titane [39] : ainsi le polymère devient mécaniquement lié avec le substrat. Dans notre mémoire, nous nous intéressons plus particulièrement aux systèmes époxyde/métal : nous allons donc étudier plus en détail l'origine et la formation de ces interphases.

1.1.3.3 Les interphases dans les systèmes époxyde-amine/métal

Dans cette partie nous allons détailler principalement le cas du dépôt époxyde-amine sur du métal, mais avant nous introduirons brièvement le cas contraire où ce sont les métaux qui sont déposés sur le mélange époxyde-amine.

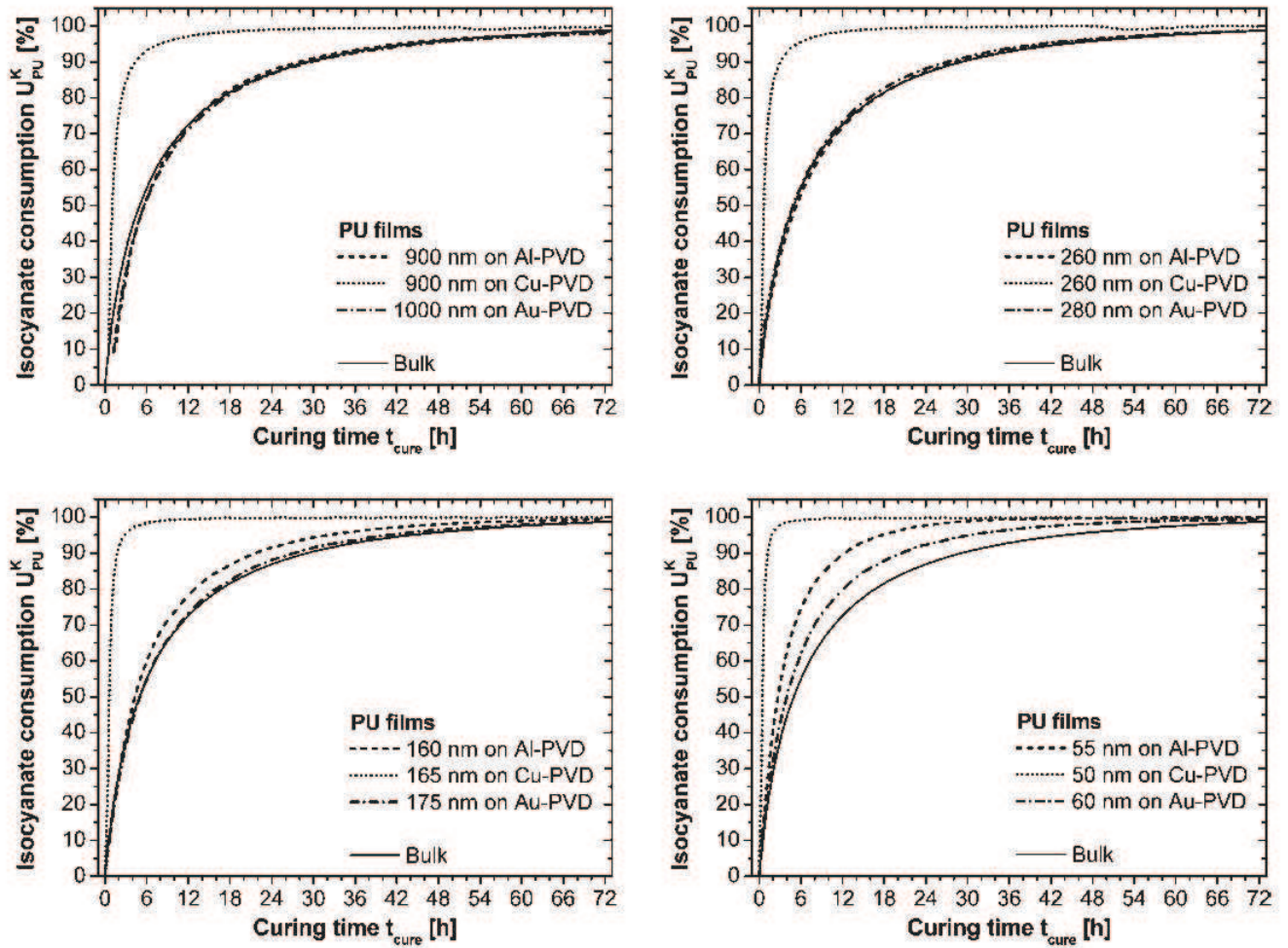


Figure 1.7 – Degrés de conversion de l'isocyanate en fonction du temps de réticulation pour 3 systèmes polyuréthane/métal en fonction de l'épaisseur du film de PU [34].

- Cas des métaux déposés sur l'époxyde-amine

La PVD est une méthode de dépôt sous vide de films minces par condensation de la forme vaporisée des éléments constitutifs du dépôt sur une surface voulue. Le polyépoxyde va jouer le rôle de substrat et va gouverner pour partie la topographie du film déposé par PVD ou par dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition* (CVD)) [40]. Kanzow [41] a étudié la formation de l'interface entre un adhésif, le polymère époxyde-DETA, et différents métaux. Elle a été réalisée par PVD sur la surface du polyépoxyde et a montré que les métaux nobles (Ag, Au et Cu) restaient sous forme métallique quand ils entraient en contact avec la surface du polymère : la formation de l'interphase se fait donc par physisorption, contrairement aux atomes d'aluminium qui se sont chimisorbés à la surface entraînant une croissance couche par couche.

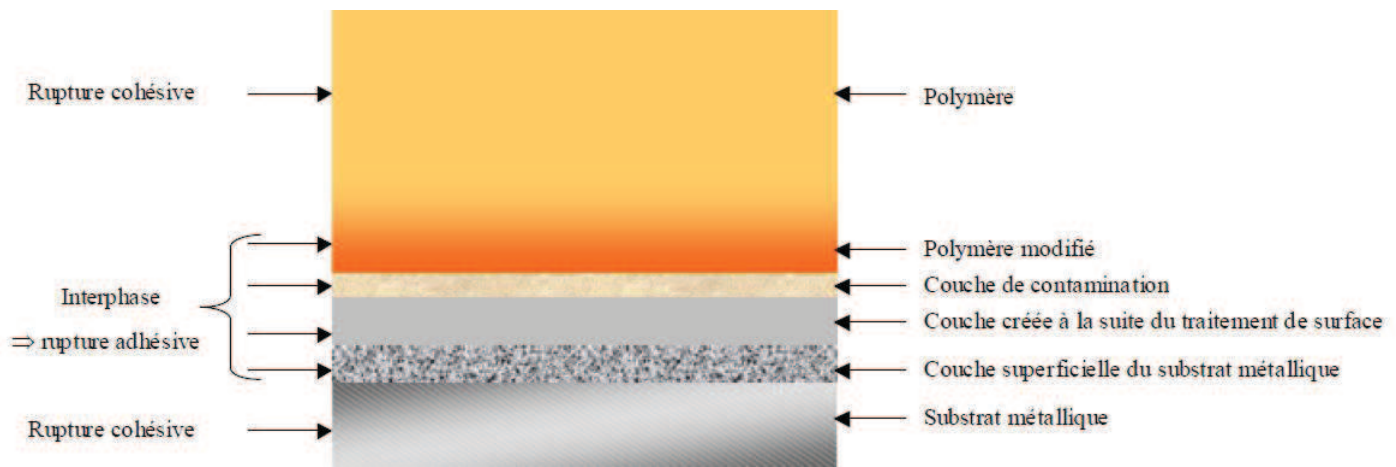


Figure 1.8 – Représentation d'une interphase polymère/substrat [8].

- Cas de l'époxyde-amine déposé sur un métal

Il est en général accepté que le contact entre un époxyde mélangé avec son "agent durcisseur" amine et une surface métallique va entraîner la formation d'une interphase. Cette interphase peut être décrite comme une région complexe possédant une morphologie hétérogène et une structure chimique différente de celle du polymère en volume. Cette interphase a été mise en évidence expérimentalement, notamment en observant des modifications de la T_g , la variation de la densité de réticulation et la modification du module de Young [2,3,8]. Ainsi, lorsqu'on applique un mélange époxyde-amine sur un métal, une interphase présentant des propriétés chimiques, physiques et mécaniques différentes est créée entre le substrat et l'adhésif pouvant atteindre jusqu'à une épaisseur de quelques centaines de micromètres. Plusieurs représentations de l'interphase sont possibles : par exemple, Drzal [42] propose une représentation de l'interphase comme une couche rigide entre la surface du substrat et le volume de l'époxyde, alors que Piggott [43] suggère une interphase souple. Les deux propositions peuvent être vraies dans le cas de systèmes particuliers, en considérant que l'interphase a des propriétés différentes suivant les couples de matériaux. Enfin, Roche [44] décrit l'interphase époxyde-amine/métal, comme étant une succession de couches dissemblables (figure 1.8).

Les processus de formation de ces interphases sont multiples. Par exemple : Schultz référence plusieurs origines de la formation des interphases [45] :

- L'orientation des macromolécules à l'interface ;
- Une trop grande ou trop faible réaction de réticulation ;
- La migration à l'interface des espèces de faible masse molaire ;
- Une forte adsorption entraînant une réduction de la mobilité des macromolécules ;
- La cristallisation à l'interface.

Barthès-Labrousse [46] explique la formation des interphases d'après l'étude de systèmes époxyde-amine/aluminium. Cette formation d'interphase se fait selon une succession de différentes étapes :

- Dissolution de la couche native d'(hydr)oxyde d'aluminium, présente à la surface du métal ;
- Formation d'un chélate suivi de l'échange de ligand entre la surface et les terminaisons amine de la molécule : à ce stade nous obtenons la formation de complexes organométalliques (chélates) ;
- Les complexes ainsi formés vont se détacher de la surface et se déplacer dans le polymère non réticulé. Ils entraînent ainsi la formation d'une interphase accompagnée de modifications des propriétés chimiques, physiques et mécaniques de la phase polymère.

Ce phénomène a été observé pour les amines possédant au minimum 2 groupes amines (donc de fonctionnalité $f = 4$) ; l'isophorondiamine (IPDA) par exemple, permet la formation de groupes bidentés pouvant dissoudre la surface de l'aluminium en dissociant les liaisons $Al - O - Al$. Les mêmes observations ont été faites en comparant la dissolution d'une surface d'aluminium polie, par une solution de xylène contenant soit de la diéthylamine (DAE, bidentée) soit de la propylamine, (PA, monodentée) [5, 12]. Barthès-Labrousse [5] explique que la dissolution de la couche d'hydroxyde par la DAE est due à une interaction de type acide/base de *Lewis* entre le cation provenant de l'aluminium et un hydrogène de la surface du complexe via les interactions de *Brönsted* avec les espèces hydroxyles et carbonées.

Elle propose que la surface métallique (présence d'espèce OH) contrôle la formation de ces complexes organométalliques [5]. Cependant, de nombreux autres paramètres doivent être pris en compte lors de la formation de ces interphases : la diffusion de l'humidité à l'interface, les agents durcisseurs, le temps de polymérisation, de gélification et de vitrification. . . Ainsi, des études ont pu montrer des mécanismes importants de la formation d'une interphase. Ainsi Roche [6], Bentadjine [2] et Aufray [8] ont observé une variation de la T_g pour des systèmes époxyde-amine/aluminium (figure 1.9) : une différence de 50 °C pour l'aluminium et de 30°C pour le titane a été remarquée. L'influence de l'interphase a été observée sur le module de Young et la résistance à la rupture [2, 3, 8].

Suivant le type d'amine utilisé les interphases peuvent aussi présenter des propriétés différentes. Ainsi Bentadjine [2] et Aufray [8] ont pu observer la présence de cristaux, ayant une forme d'aiguille de longueur de 30 à 50 μm et de 1 μm de diamètre (figure 1.11) dans le cas de systèmes DGEBA-IPDA. Des dépôts de DETA sur des surfaces d'aluminium ont été effectués, dans le but de voir si la DETA entraînait la formation de cristaux comme observé avec l'IPDA. Ces dépôts ont été récupérés dans des tubes à essai (figure 1.10). L'auteur a pu observer une précipitation de l'IPDA contrairement au tube contenant de la DETA [2].

La présence de ces cristaux a entraîné une modification des propriétés mécaniques, comme une augmentation du module de Young et de l'adhérence. On pourrait faire le rapprochement de ce système polyépoxyde/cristaux avec celui d'un système matrice/renfort, à la vue des changements des propriétés mécaniques, mais aussi des problèmes liés aux contraintes résiduelles. En effet, les cristaux peuvent jouer le rôle de défauts comme le font les renforts dans les composites.

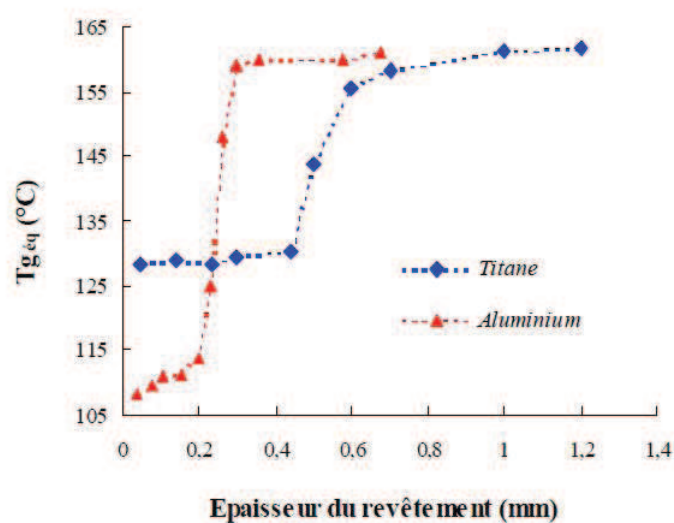


Figure 1.9 – Variation de la T_g du réseau époxyde en fonction de l'épaisseur de revêtement [6].



Figure 1.10 – Comparaison entre amines (DETA et IPDA) pures (tube 1) et modifiées (tube 2 et 5 par l'aluminium et tube 3 et 6 par le titane) [47].

D'autres tests ont été effectués afin de voir si l'IPDA réagissait de la même façon avec d'autres métaux. Aufray et Roche ont ainsi fait des tests entre l'IPDA et divers métaux [11] : ils ont pu observer une cristallisation de l'IPDA (figure 1.12).

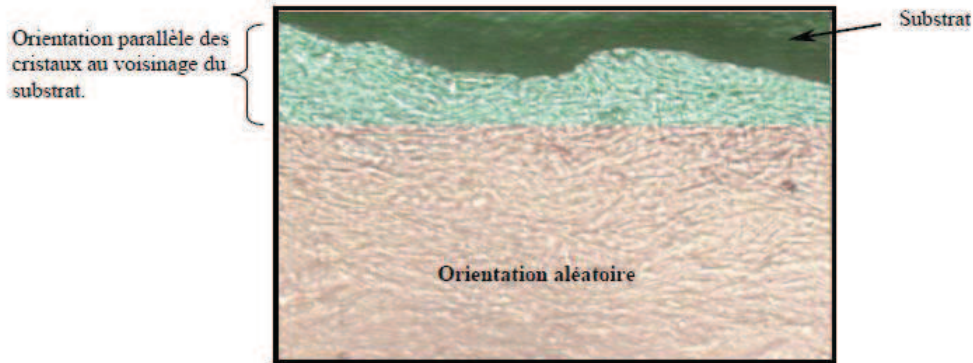


Figure 1.11 – Goutte d'IPDA au voisinage de la surface de titane [2].

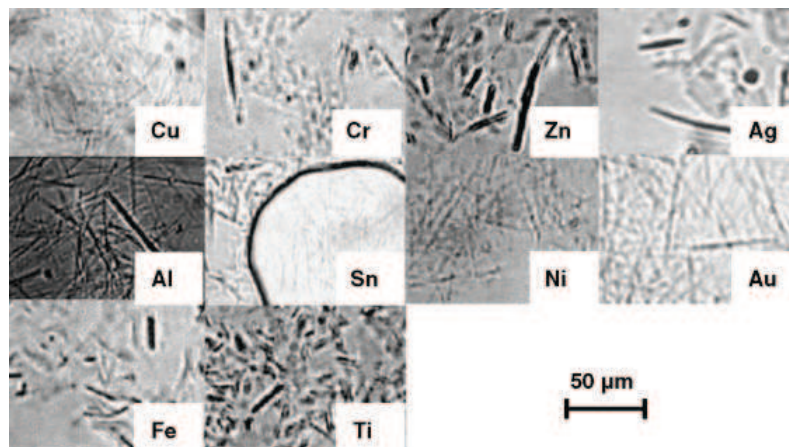


Figure 1.12 – Présence de cristaux entre l'IPDA et divers métaux [11]

Certains auteurs se sont intéressés à la morphologie de l'interphase époxyde-amine/métal [34, 38, 48]. Par des observations microscopiques et par pénétrométrie (technique consistant à enfoncer une aiguille ou un cône, sous la pression d'un poids, dans un échantillon et de mesurer la profondeur de pénétration), ils ont pu observer que la couche superficielle d'un polyépoxyde au contact d'un métal ou de polytétrafluoroéthylène (PTFE) était composée de nodules sphériques durs, séparés par des canaux [49] (figure 1.13).

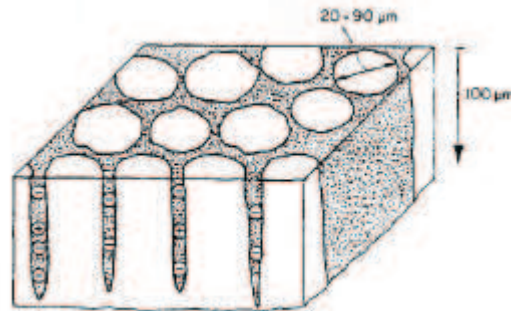


Figure 1.13 – Structure de la couche superficielle d'un polyépoxyde au contact d'un métal montrant l'existence de nodules durs séparés par des canaux [49].

Ces observations ont été retrouvées pour l'interphase polyépoxyde/or présentant la même structure [38]. Kötting [50] a observé, pour un système polyépoxyde/aluminium une structure en colonne (figure 1.14) partant de la surface de l'aluminium vers le polymère.

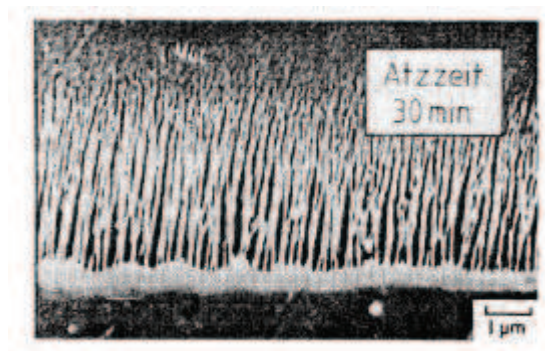


Figure 1.14 – Structure en colonne pour un système époxy-amine/aluminium [50].

Au vu des descriptions faites sur la formation des interphases [5, 12, 46], il paraît évident que certains paramètres de l'adhésif favoriseront ou défavoriseront la formation de l'interphase, nous donnant une interphase plus ou moins épaisse. Ainsi lorsque Montois [51] fait une étude sur l'effet de la viscosité sur l'interphase, il met en évidence qu'une forte viscosité entraînera la formation d'une interphase d'épaisseur plus faible. Ceci s'explique par le déplacement des complexes organométalliques qui sera favorisé par la faible viscosité du milieu. En effet, une forte viscosité défavorisera la diffusion des complexes contrairement à une faible viscosité. Aufray [8] a aussi mis en évidence qu'un contact prolongé entre le polymère et le métal joue un rôle dans la formation de l'interphase, ainsi que le cycle de polymérisation. Une polymérisation sans interphase (mise en étuve directe après dépôt de l'adhésif et donc réticulation rapide) et une polymérisation avec interphase (attente entre le dépôt et la mise en étuve) auront une épaisseur d'interphase différente, le premier cas étant défavorable par rapport au second.

Le rapport stœchiométrique époxyde/amine (r) va aussi jouer un rôle sur les propriétés de l'interphase. La variation de r va entraîner des variations dans le module d'Young et sur la T_g (figure 1.15). Certains résultats montrent que la formation de l'interphase est liée au déséquilibre du rapport stœchiométrique résultant de l'adsorption préférentielle des groupes amines ou époxydes [52].

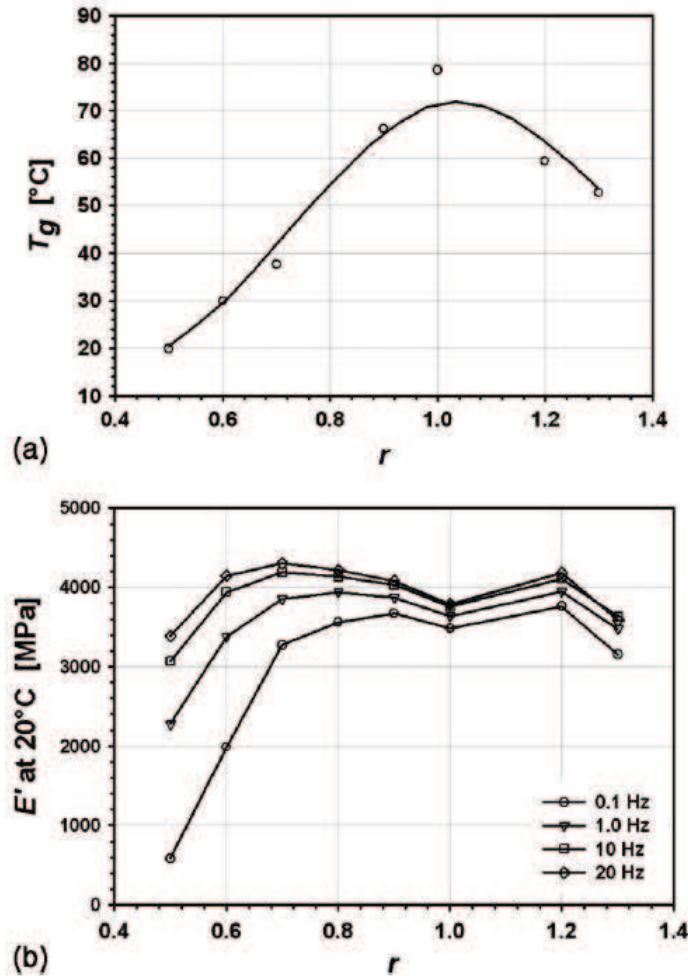


Figure 1.15 – Courbes obtenues en DMA (Analyse Mécanique Dynamique) en fonction du rapport stœchiométrique (r) : (a) relaxation α associée à la T_g ; (b) module de conservation modifié [52].

Chung *et al.* [52] ont étudié l'influence de la nature de l'adhésif, en testant deux résines époxydes (l'EPIKOTE 828 (EPI) et la DER 332 (DER), qui sont deux types de DGEBA) déposées sur du cuivre. Ils ont ainsi pu observer quelques différences comme la rigidité de l'interphase. Celle-ci dans le cas de l'EPI présentait une zone de forte rigidité près de l'interface du cuivre et, près de cette zone de forte rigidité, une autre zone présentant une rigidité très faible comparée à celle de l'EPI en volume. La DER présente un gradient différent sur la surface du cuivre.

La formation d'une interphase entre un système polyépoxyde-amine déposé sur un métal inerte (l'or) a aussi été observée, ce qui montre une interaction entre l'amine et la surface du métal [11].

Il semblerait donc que les propriétés de l'interphase varient d'un système époxyde-amine à un autre. Il semble donc difficile de généraliser le comportement de ces systèmes.

D'autres paramètres comme la surface du substrat et son traitement ont un effet tout aussi important sur cette formation [46,53,54]. Par exemple, Sperandio [54] compare un traitement plasma et un dégraissage à l'acétone observant ainsi une amélioration des propriétés thermomécaniques par le traitement plasma. Aufray [8], Bentadjine [2] et Bouchet [3] ont comparé divers traitements à base d'attaque acide et de ponçage sur la surface de leur substrat. Zhang [53] a pu comparer l'effet de la morphologie de la surface du cuivre sur l'adhérence dans un système époxyde/cuivre (figure 1.16). Différentes morphologies de surface de cuivre (A, B, C et D présentées ci-dessous) ont été comparées afin de voir leur effet sur l'adhérence dans un système époxyde/cuivre. Les résultats montrent que la modification de la surface va entraîner des variations dans l'adhérence (sur la figure 1.16 on peut voir que la morphologie D présente les meilleurs résultats d'adhérence).

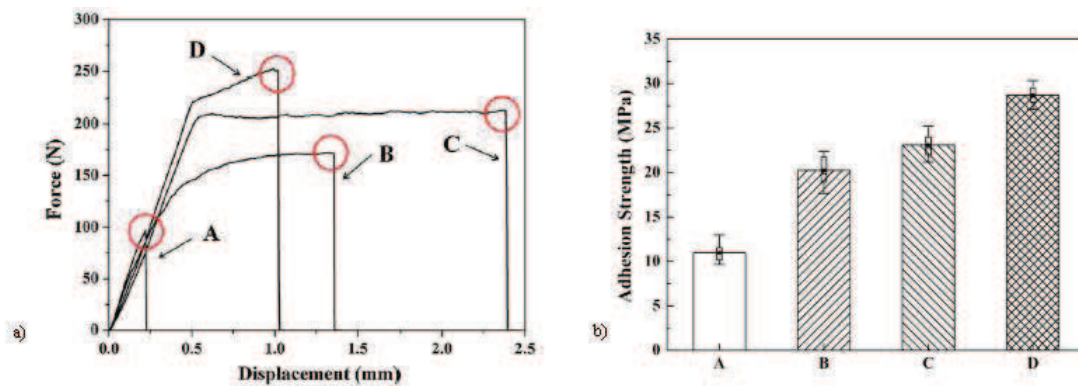


Figure 1.16 – a) Courbe force-déplacement b) Adhérence entre un époxyde et des substrats de cuivre modifiés [53].

- A : oxyde poreux
- B : whiskers d'oxyde (cônes microscopique et nano-whiskers d'oxyde)
- C : oxyde poreux + cône de cuivre
- D : whiskers d'oxyde + cône de cuivre

Un traitement de surface (ponçage, dégraissage...) a pour but d'améliorer l'adhérence polymère/substrat, en jouant sur une des théories de l'adhésion (cf. § 1.1.3.1) et ce traitement de surface jouera un rôle sur le comportement de l'assemblage, permettant ainsi de moduler ses propriétés mécaniques, chimiques et physiques [55].

Si le traitement de surface a un effet sur les propriétés, il est alors logique que la nature du substrat joue un rôle dans le comportement de l'assemblage. Ainsi Zhang *et al.* [56] ont

comparé le même adhésif sur différents substrats (aluminium, acier doux et acier de haute solidité) en les soumettant à des essais mécaniques. Ils ont conclu que les joints à base d'acier de bas module avaient la meilleure efficacité comparée aux autres substrats. Ils ont aussi montré que la résistance d'un assemblage était inférieure à celle du substrat seul.

Nous avons pu voir que l'interphase dans des systèmes polyépoxyde-amine/métal, semblait résulter de l'interaction entre l'amine et la couche d'(hydr)oxyde à la surface du métal. Cette interphase présente des propriétés différentes du polymère en volume et du substrat. Nous avons aussi pu voir qu'elle était dépendante de la nature du substrat, de son traitement de surface, de la nature du polymère. On peut donc en conclure qu'il n'existe pas une interphase mais plusieurs types d'interphases qui vont dépendre du système polymère/métal utilisé. La compréhension du comportement de ces interphases est importante car ce sont elles qui vont assurer le comportement dans un assemblage collé polymère/métal.

1.2 Vieillissement des assemblages polyépoxydes/métal

D'une manière générale tous les matériaux subissent au cours du temps et selon des conditions environnementales précises, des changements (la plupart du temps une altération) de leurs propriétés (physiques et chimiques). Dans certains cas, ces problèmes peuvent gêner, voire interdire, l'utilisation normale de ces matériaux. Lors du vieillissement de multi-matériaux, chaque matériau ainsi que les interfaces peuvent subir une altération différente.

Dans le cas des polymères, on distingue deux types de vieillissement : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

- **Le vieillissement physique** se caractérise par l'absence d'altération de la structure chimique des macromolécules : seule leur conformation spatiale ou le comportement du matériau sont affectés [57,58]. Le vieillissement physique est donc un phénomène réversible. On distingue deux mécanismes de vieillissement physique :
 - o Le vieillissement avec transfert de masse (diffusion d'un liquide, migration de plastifiant, absorption-désorption) ;
 - o Le vieillissement sans transfert de masse (relaxation structurale).
- **Le vieillissement chimique** entraîne une modification des chaînes moléculaires du polymère. Ces dégradations peuvent provenir de l'oxygène (oxydation), de la chaleur (dégradation thermique) ou de la lumière (photo dégradation) [59,60]. Ces phénomènes engendrent une coupure des macromolécules (dépolymérisation ou dé-réticulation). Le vieillissement chimique est donc un phénomène irréversible.

Dans la plupart des cas une combinaison des deux types de vieillissements (physique et chimique) sera observée.

1.2.1 Vieillissement physique.

L'étude du vieillissement physique des systèmes polyépoxydes est devenue un enjeu en raison de l'utilisation de tels adhésifs de plus en plus importante dans l'industrie automobile et aéronautique, entre autres.

Un des types de vieillissement physique est appelé vieillissement par relaxation. Ce vieillissement correspond à des changements de configuration du réseau macromoléculaire permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. C'est par exemple ce qui est observé en Calorimétrie différentielle à balayage (en anglais *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC), avec l'apparition d'un pic endothermique superposé au changement de ligne de base de la T_g [61] (figure 1.17). Ce pic disparaît après un second cycle de chauffe.

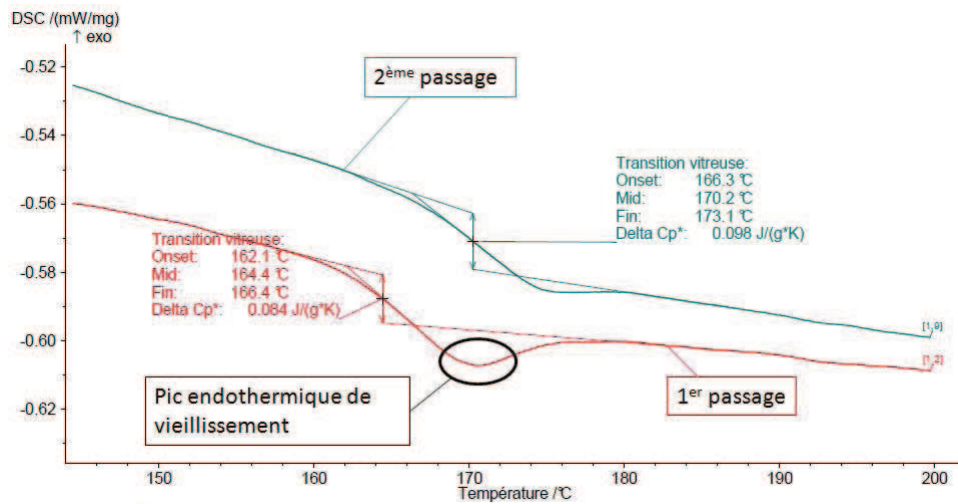


Figure 1.17 – Apparition vers 165 °C du pic lié au vieillissement par relaxation observé en DSC (au premier passage) pour un échantillon DGEBA-IPDA/aluminium sans interphase.

D'autres phénomènes ont pu être observés lors d'un vieillissement thermique. Certains auteurs ont pu ainsi voir l'apparition d'une seconde T_g , que l'on nommera T_{g2} [62, 63]. Ils attribuent cette T_{g2} à l'apparition d'une zone qui présente une mobilité réduite, due à une distribution locale de densité de réticulation, comparée à la majorité du réseau (à qui est attribué T_{g1}). Ces observations ont été faites pour des systèmes DGEBA-DETA (DETA pour diéthylènetriamine) et DGEBA-DDA (DDA pour diméthyl dodécylamine). Dans le cas de la DDA cela s'explique par la diffusion des molécules de DDA à partir de DDA solide (sous forme de poudre) dans la DGEBA liquide, entraînant ainsi un gradient en concentration de DDA [64]. Cette T_{g2} disparaît suite à un recuit pour une température supérieure à la T_{g1} , car à cette température le système va reformer une unique phase viscoélastique [63]. Ces résultats contrastent avec ceux obtenus par d'autres auteurs qui n'ont obtenu qu'une seule T_g après analyse thermique ou mécanique (viscoélastométrie) [65].

Nous sommes donc en présence de phénomènes réversibles. Après recuit, dans chacun des cas, les phénomènes disparaissent, car la température va entraîner une augmentation de la

mobilité des segments de chaînes et les zones à mobilité réduite vont devenir de moins en moins nombreuses. Ce vieillissement physique est donc lié à un changement structural.

L'effet de la densité de réticulation sur le vieillissement thermique dans des systèmes DGEBA-DETA [62] a été testé.

- Pour un système de faible densité de réticulation ayant été polymérisé à la température de la pièce pendant 48 h avant d'être mis en étude à 40 °C pendant 24 h, le nombre de fonctions époxydes n'ayant pas réagi est d'environ 30%, une augmentation de la T_g (de 53 à 70 °C) et l'apparition d'une T_{g2} a été observée après la mise en étuve. Une diminution du pic caractérisant le vieillissement en DSC (figure 1.17) a aussi été observée au long du vieillissement. on pourrait s'attendre à ce que ce pic devienne de plus en plus marqué au long du vieillissement. Cette diminution est expliquée par le fait qu'une consommation des fonctions époxydes est observée et donc de nouvelles liaisons chimiques apparaissent (réticulation pendant la mise en étuve). Donc l'excès d'enthalpie n'est pas consommé pour dissoudre les régions de plus faible mobilité lorsque le réseau est chauffé jusqu'à l'état visco-élastique. Une autre raison pourrait être liée à la diminution de volume libre dans le réseau lors du vieillissement ;
- Pour un système de haute densité de réticulation ayant aussi été polymérisé à température ambiante pendant 48 h puis mis à l'étuve pendant 1 h à 120 °C, les auteurs mettent en évidence la présence d'une seconde T_{g2} . Celle-ci résulte aussi de l'apparition d'une autre phase amorphe de plus faible densité de réticulation. Après avoir chauffé l'échantillon vieilli au dessus de T_{g1} , l'effet de vieillissement présent sur T_{g1} disparaît tout comme T_{g2} . Ces deux phénomènes réapparaissent après un nouveau vieillissement dans les mêmes conditions. La séparation de phase est donc un phénomène réversible, donc c'est du vieillissement physique [62, 66].

L'étude du vieillissement thermique nous montre que ce vieillissement apporte des changements structuraux et chimiques (dans le cas des réseaux de faibles densités [62, 63]). Ces changements auront une influence sur les applications utilisant des polyépoxydes, notamment les applications liées au collage et aux composites...

Nous allons maintenant voir le vieillissement hygrothermique (couplage humidité et température). Il est attendu d'avoir des effets similaires couplés aux effets apportés par l'eau.

1.2.2 Vieillissement hygrothermique

Le vieillissement hygrothermique se déroule dans un milieu possédant une atmosphère dont la teneur en eau va de 0 à 100 % d'Humidité Relative (RH, correspond au rapport d'eau présente dans l'air et d'eau qu'il faudrait pour saturer cet air à une température donnée) et à une température contrôlée. Lorsqu'un matériau polymère se retrouve dans un milieu humide, il va absorber l'eau dans sa structure macromoléculaire et ainsi voir certaines de ses propriétés physiques, mécaniques, chimiques ou physico-chimiques modifiées.

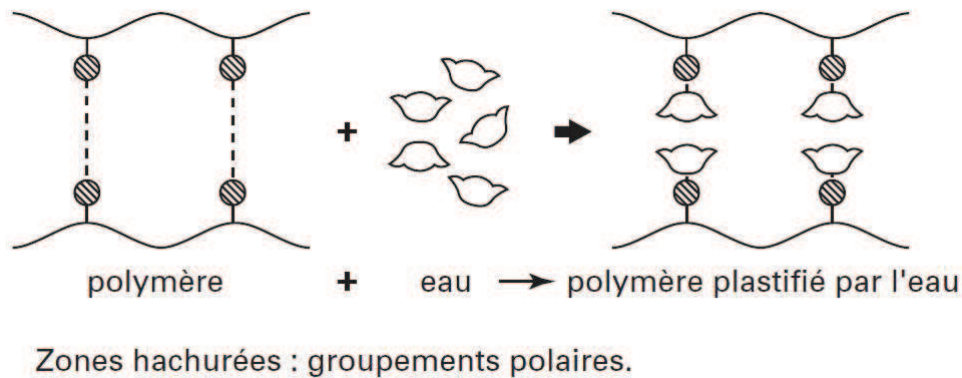


Figure 1.18 – Plastification d'un polymère.

On peut distinguer deux types de sorption d'eau au sein du système époxyde-amine :

- L'eau libre présente dans les cavités du polymère. Cette eau présente une mobilité élevée [67] ;
- L'eau liée aux groupes polaires du polymère par des liaisons hydrogène. Deux types d'eau liées ont été proposées [68].
 - o L'eau de type I formant une seule liaison hydrogène avec un groupe polaire du réseau peut être facilement désorbée, entraînant une plastification du polymère.
 - o L'eau de type II est liée à deux groupes polaires du réseau : elle va induire des nœuds de réticulation secondaires au réseau entraînant ainsi une légère augmentation de la T_g .

1.2.2.1 Modification de la structure, de la géométrie et des propriétés du polymère.

L'absorption d'eau va avoir des conséquences sur le polymère, qui sont la plastification et le gonflement. Ces phénomènes vont avoir des effets sur le comportement mécanique et physico-chimique du polymère [63, 69].

La plastification est le résultat de l'introduction de molécule d'eau dans le réseau tridimensionnel. Ces molécules vont détruire les liaisons secondaires (liaisons hydrogène, liaisons de Van der Waals. . .) entre les groupes polaires pour établir des liaisons avec eux (figure 1.18) ce qui va entraîner la diminution de la T_g [62, 69] et des propriétés mécaniques [70].

Le gonflement est caractérisé par une variation de volume avec l'absorption d'eau [71]. Ce phénomène est attribué à la rupture des liaisons hydrogène à cause des molécules d'eau [72]. Seules les molécules d'eau de type I (§ 1.2.2) seraient responsables du gonflement [68].

Ces phénomènes de plastification et de gonflement ont été observés et les auteurs considèrent que leurs effets sont réversibles et disparaissent lorsque l'échantillon est séché. Cependant Calvez et *al.* [69] constatent que le phénomène de plastification n'est pas totalement réversible : les échantillons séchés après vieillissement ne retrouvent pas leurs propriétés

d'avant vieillissement. Ceci peut s'expliquer par la présence du phénomène d'hydrolyse qui est un phénomène irréversible et qui va entraîner la dégradation du réseau [73].

La température peut avoir une influence sur l'absorption d'eau sur les polyépoxydes. Il a été suggéré que :

- le volume d'eau absorbée n'est pas fonction de la température ; on note cependant une légère diminution lorsque la température augmente [74] ;
- le coefficient de diffusion, D , de l'eau, augmente avec la température [74] ;
- le comportement d'absorption d'eau aura un comportement non-Fickien avec l'augmentation de la température [14].

D'après certains auteurs, après absorption d'eau, il peut y avoir une réactivation de la réticulation [75]. Cette réactivation serait due au mouvement des petites molécules, facilité par l'absorption d'eau, qui ainsi permettrait la réaction entre les derniers groupes époxydes et amines qui n'ont pas encore réagi. On observe aussi une légère augmentation de la T_g après une diminution dans les premiers temps du vieillissement [75]. Une augmentation de la température du milieu va favoriser ce phénomène de réticulation secondaire. Les molécules d'eau formeraient des ponts entre les chaînes macromoléculaires voisines par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes des sites hydrophiles [68].

Certains auteurs [62, 63, 69] ont pu observer l'apparition d'une seconde T_g comme pour le vieillissement en température. La présence de cette seconde T_g est due à l'apparition d'une nouvelle phase amorphe qui indique une modification de la structure du réseau. Dans le cas d'un vieillissement en température cette seconde T_g disparaît après un recuit. Alors qu'un vieillissement hydro-thermique entraîne des changements chimiques dans le réseau via la réaction d'hydrolyse.

On a vu que dans certains cas les propriétés (T_g , ...) allaient diminuer et que cette diminution pouvait être réversible [76, 77]. Cette hypothèse a été contredite par certains résultats [62, 69] ce qui signifierait une dégradation du réseau réticulé. Dans la plupart des cas le module de cisaillement, la contrainte à la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture diminuent [69]. Après séchage les propriétés sont partiellement récupérées [69, 78] suivant l'état du système (caoutchouteux ou vitreux).

1.2.2.2 Interactions physiques eau/polyépoxyde

Les systèmes époxy-amines peuvent absorber une quantité d'eau comprise entre 4 et 6 wt% [65, 79]. Cependant, certains auteurs ont obtenu une absorption d'eau de 23 % [69]. Cette différence peut s'expliquer par :

- une polymérisation et une réticulation incomplète (entraînant ainsi une augmentation du volume libre), ce qui aurait également permis aux molécules d'eau d'interagir avec les groupes amines ou les groupes époxydes ;
- une température de vieillissement proche de la T_g , ce qui a pour conséquence que le réseau époxyde se trouve dans un état caoutchoutique pendant le vieillissement car le polymère peut plastifier, ce qui fait que sa T_g diminue et donc passer à l'état caoutchoutique ;

- un gonflement dû au caractère hydrophile de la phase caoutchouteuse (l'adhésif a été renforcé par des nodules de caoutchouc) ;
- une attraction et une adsorption de l'eau par les pigments et les charges.

Pour un faible taux d'humidité l'eau se disperse dans le polymère de façon homogène, contrairement à des forts taux d'humidité où il se forme des agrégats [80,81]. Il a été proposé que les molécules d'eau absorbées puissent être combinées avec les groupes polaires du réseau réticulé [82]. L'absorption d'eau diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons hydrogènes intramoléculaires [83].

1.2.2.3 Phénomène d'hydrolyse et de lessivage : vieillissement chimique

Comme vu précédemment, le greffage d'eau sur les chaînes macromoléculaires se caractérise par une augmentation de la masse de l'échantillon [65,69,79]. Ce greffage d'eau peut avoir comme conséquence des coupures entre deux nœuds de réticulation.

Ce phénomène, appelé hydrolyse (figure 1.19), va entraîner une dégradation irréversible du polymère [63,69] (figure 1.20).

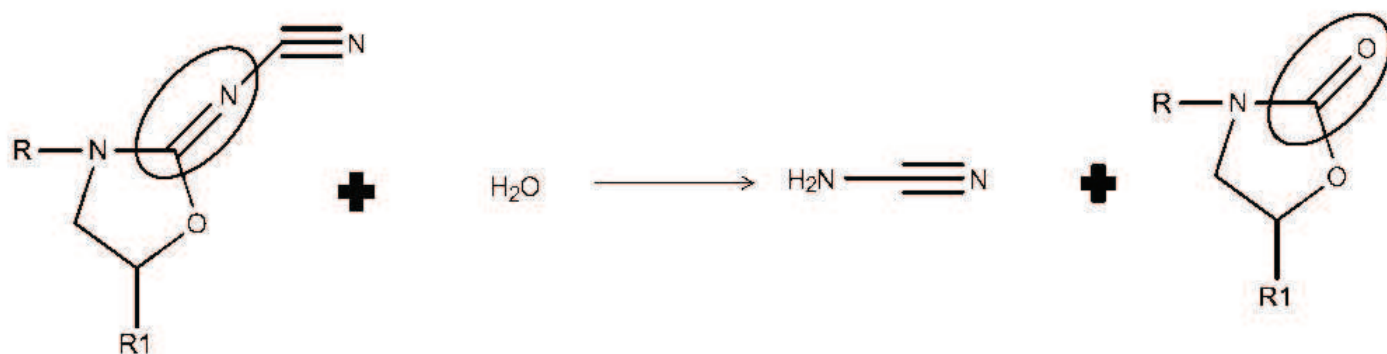


Figure 1.19 – Phénomène d'hydrolyse durant la réticulation de la DGEBA/DDA [69].

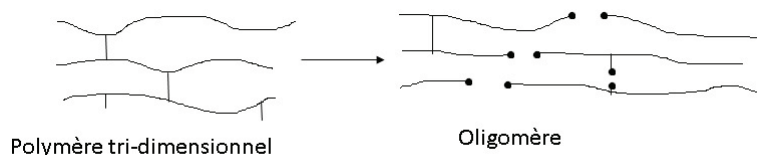


Figure 1.20 – Schéma de coupure du réseau [84].

Il y a donc un fragment de chaîne qui se retrouve libre dans le réseau [85, 86]. Selon la structure du réseau, cette chaîne va pouvoir diffuser vers le milieu extérieur suivant le même processus que l'exsudation d'un adjuvant (figure 1.20) et le volume créé va pouvoir accueillir des molécules d'eau supplémentaires. Ce phénomène de lessivage peut être mis en évidence par séchage après vieillissement, avec une masse finale inférieure à sa masse initiale [87].

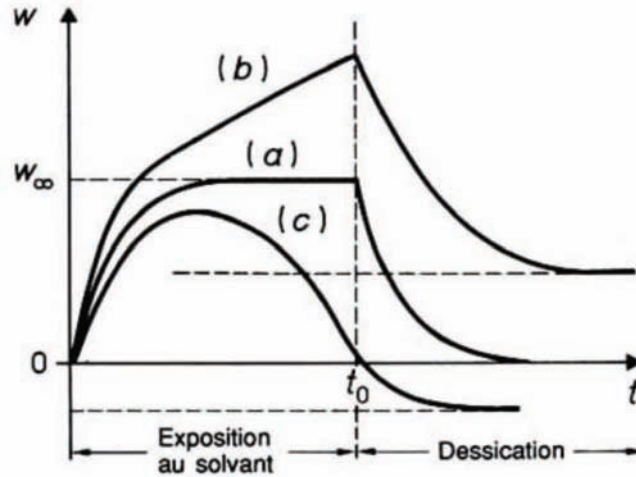


Figure 1.21 – Allures des courbes de gravimétrie suivant le type d'interaction : a) pas d'interaction, b) absorption résiduelle, c) hydrolyse et lessivage [84].

La figure 1.21 représente les courbes d'absorption/désorption et résume les différentes interactions possibles entre le polymère et l'eau.

1.2.3 Les effets du vieillissement hygrothermique sur les interphases

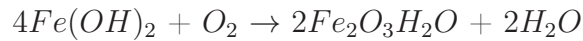
Comme vu précédemment, l'eau va changer les propriétés des matériaux mais aussi des liaisons inter-matériaux et donc des propriétés des interfaces et des interphases, en perturbant les interactions polymère/oxyde métallique. La dégradation peut être due à la détérioration de l'adhésif, de l'interface ou d'une combinaison des deux [69, 88, 89]. Avant de rentrer dans les détails à propos des effets sur les propriétés de l'interphase et la réversibilité et/ou l'irréversibilité des dégradations, il semble important de décrire brièvement les mécanismes de corrosion afin de comprendre les effets de l'eau sur le substrat métallique.

Dans le cas de l'acier en contact avec l'eau qui pénètre l'interface, il va en résulter des réactions électrochimiques anodiques et cathodiques [90].

Les ions ferreux et hydroxydes peuvent, au cours de leurs migrations respectives, réagir entre eux et conduire à la précipitation d'hydroxydes ferreux :



De plus, ces hydroxydes de fer peuvent s'oxyder et former des oxydes de fer hydratés :



Comme le montrent les équations ci-dessus, il faut une quantité suffisante d'eau, d'oxygène et la présence d'ions à la surface du métal afin d'amorcer le processus [91].

La pénétration de l'eau à l'interface polymère/métal peut entraîner une rupture de l'ensemble adhésif/substrat. Cependant, si la diffusion de l'eau n'est pas totale et qu'elle n'a pas pu atteindre toute la zone de contact entre l'adhésif et le substrat, la localisation de la fissure sur une même éprouvette peut varier [87, 92]. Cela s'explique par le fait que la zone n'ayant pas été endommagée par l'eau aura le même faciès de rupture que celui d'un assemblage non vieilli [93] ce qui permet de considérer le joint de colle comme un matériau composite (partie humide et partie sèche) [94]. Il a été aussi montré que les modifications des réactions chimiques lors de la polymérisation, en présence de vieillissement hygrothermique, sont plus rapides pour les adhésifs dans des milieux confinés [69]. La présence de molécules d'eau à l'interface entraîne la rupture de liaisons secondaires (liaisons hydrogènes et liaisons de Van der Waals) [95], ainsi que l'hydrolyse des liaisons covalentes [69] qui sont peu nombreuses dans les assemblages collés dont les surfaces n'ont pas subi de traitement.

Après avoir pénétré à l'interface polymère/métal, l'eau va entraîner des changements dans les propriétés de l'assemblage. Dans le cas de systèmes époxyde-amine/acier, deux T_g ont été mesurées [69]. La seconde T_g est attribuée aux hétérogénéités provenant de l'absorption d'eau. En présence d'eau, il a été observé une diminution de la T_g [69, 96]. Une baisse des propriétés mécaniques a aussi été observée dans le cas de systèmes époxy/métal [69]. Cependant, il arrive que dans certains cas on observe une augmentation des propriétés mécaniques [97], qui va s'arrêter aux temps de vieillissement plus longs, quand la dégradation du polymère devient prédominante [97].

Après vieillissement, le séchage peut permettre de retrouver les propriétés des assemblages non vieillis [76, 88]. Alors que d'autres études montrent une perte des propriétés irréversibles [69, 88]. Le recouvrement des propriétés est dû au ré-établissement des liaisons inter-atomiques, cependant les liaisons primaires nécessitent un gros apport d'énergie et il est peu probable qu'elles se reforment après le séchage, contrairement aux liaisons secondaires, comme les forces de London, qui peuvent l'être. L'effet le plus important du séchage serait de retrouver les propriétés initiales d'adhérence entre le polymère et le métal.

Nous avons vu que le vieillissement en milieu humide avait des effets sur le polymère, le substrat et l'interphase polymère/substrat. Il est donc logique d'imaginer que l'adhérence polymère/substrat va être affectée par ces modifications.

Comme vu précédemment l'eau va s'infiltrer à l'interface polymère/métal, entraînant ainsi la rupture des liaisons primaires et des liaisons secondaires entre les groupements chimiques du polymère et du substrat (liaisons hydrogènes, forces de van der Waals) [95]. Le phénomène d'hydrolyse des liaisons covalentes [69] est aussi à prendre en compte. On remarque alors la perte d'adhérence.

Mubashar *et al.* [88] ont observé une rupture, mixte cohésive et interfaciale (c'est-à-dire adhésive), après vieillissement de leurs joints. Ils expliquent la perte de force cohésive (forces de Van Der Waals ou liaison hydrogène) par la plastification de l'adhésif après absorption d'eau [88, 98]. L'absorption d'eau peut provoquer le gonflement du film de polymère, pouvant

induire des contraintes internes entraînant la formation de fissures ou de délamination interfaciale, permettant l'évacuation de l'excès d'énergie interne accumulée au sein du film [88]. Ces contraintes internes ont un effet néfaste sur la durabilité des joints. Calvez *et al.* ont distingué trois phases dans le phénomène de vieillissement hygrothermique (figure 1.22) [69].

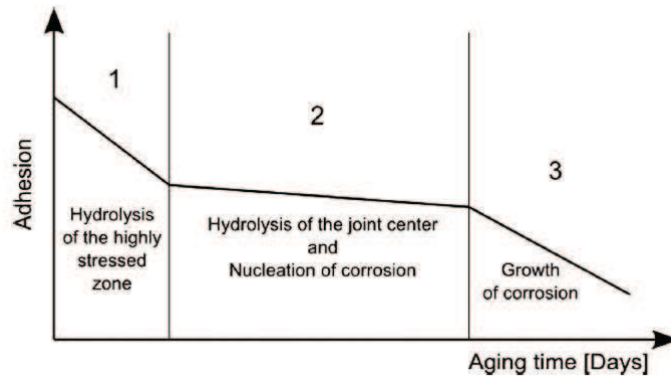


Figure 1.22 – Schéma du mécanisme de perte d'adhérence [69].

- 1^{ère} étape : perte d'adhérence par modifications chimiques et physiques de l'adhésif dans les zones fortement sollicitées. Hydrolyse de ces zones ;
- 2^{ème} étape : faible influence sur la résistance à la rupture. Apparition de la corrosion et hydrolyse du centre du joint ;
- 3^{ème} étape : nouvelle perte d'adhérence par le développement de la corrosion de la surface du substrat.

La perte d'adhérence est donc initiée à l'interface polymère/oxydes métalliques. Les principaux phénomènes responsables de cette perte sont l'hydrolyse des liaisons covalentes, l'apparition de contraintes internes, l'endommagement mécanique, la plastification et la corrosion du substrat. Ces phénomènes seront influencés par les conditions du milieu (taux d'humidité du milieu et température de vieillissement).

1.3 Relaxations dans les matériaux polymères

Il existe de nombreuses méthodes expérimentales permettant de caractériser des matériaux polymères. Ces méthodes peuvent être destructives (DSC, essais mécaniques...), ou non destructives (spectroscopie infra-rouge, spectroscopie diélectrique...). Dans le cas de la spectroscopie diélectrique, les spectres obtenus vont nous montrer différentes relaxations présentes dans les polymères étudiés.

Une relaxation peut se définir comme l'ajustement d'un système à de nouvelles conditions d'équilibre quand une variable extérieure est modifiée. Elle est fonction du temps et de la température. Elle peut être caractérisée par son temps de relaxation (τ) qui correspond au temps de réaction du matériau après sollicitation. Une des techniques permettant de caractériser ces relaxations présentes dans un matériau polymère est la spectroscopie diélectrique [99]. Il

existe différents processus de relaxations qui sont caractérisés par le domaine de température ou de fréquence. En général ces relaxations sont désignées par des lettres α , β , γ , ω ...

Le pic de relaxation α est associé à la T_g du matériau [100] : ce pic est relié aux mouvements micro-browniens de toute la chaîne macromoléculaire. On peut noter que ce pic peut se trouver décalé par rapport à la T_g , selon la fréquence d'observation : on la nommera alors T_α . Le pic de relaxation α observé sur ε'' (partie imaginaire de la permittivité diélectrique) est plus large que celui prévu par Debye mais reste en général, d'une assez faible largeur et asymétrique.

Le pic de relaxation β est attribué aux mouvements locaux de segments de chaînes en particulier des chaînes dites "pendantes", des réarrangements conformationnels ou des rotations de groupes phényl. Il a été proposé que les fluctuations de parties localisées de la chaîne principale ou des fluctuations rotationnelles d'une partie ou de l'ensemble des chaînes latérales seraient la cause de cette relaxation [101].

Le pic de relaxation γ est attribué aux réarrangements conformationnels des séquences aliphatiques pour des systèmes ayant fait réagir une résine époxyde avec une amine aliphatique.

Le pic de relaxation ω (appelé aussi β') correspondrait à la mobilité d'inhomogénéités du réseau qui aurait pour origine les groupes n'ayant pas réagi ou encore à la mobilité des groupes hydroxyéthers.

Le comportement des pics liés à ces différentes relaxations se décrit particulièrement bien par les modèles empiriques et notamment le modèle d'Havriliak-Negami [102].

1.3.1 Équivalence Temps-Température

Les relaxations présentées précédemment suivent certaines lois dans leur comportement. Une de ces lois est l'équivalence temps-température. Les relations entre la structure chimique et la T_g ont été abordées au moyen d'approches cinétiques, la plus connue étant la théorie WLF (Williams, Landel et Ferry) ou théorie du volume libre [103], cette théorie est liée au principe d'équivalence temps-température. Ce concept utilisé en physique des polymères, permet de déterminer les propriétés mécaniques dépendantes de la température des matières visco-élastiques linéaires à partir des propriétés connues à une température de référence.

L'équivalence temps-température peut donc être appliquée dans le domaine de nombreuses techniques de caractérisation comme la spectroscopie diélectrique. Comme nous l'avons vu (cf. § 1.3), un polymère présente plusieurs relaxations pouvant être caractérisées par la spectroscopie diélectrique via une modélisation des spectres obtenus. Ces relaxations apparaissent sous la forme de pics (notés α et β sur la figure 1.23(a)). Il faut noter que ces pics sont déplacés :

- vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (Figure 1.23 (a)) ;
- vers les hautes fréquences lorsque la température augmente (Figure 1.23 (b)).

Il existe plusieurs manières de caractériser cette équivalence temps-température. L'une d'elle est donnée par l'équation WLF [103] :

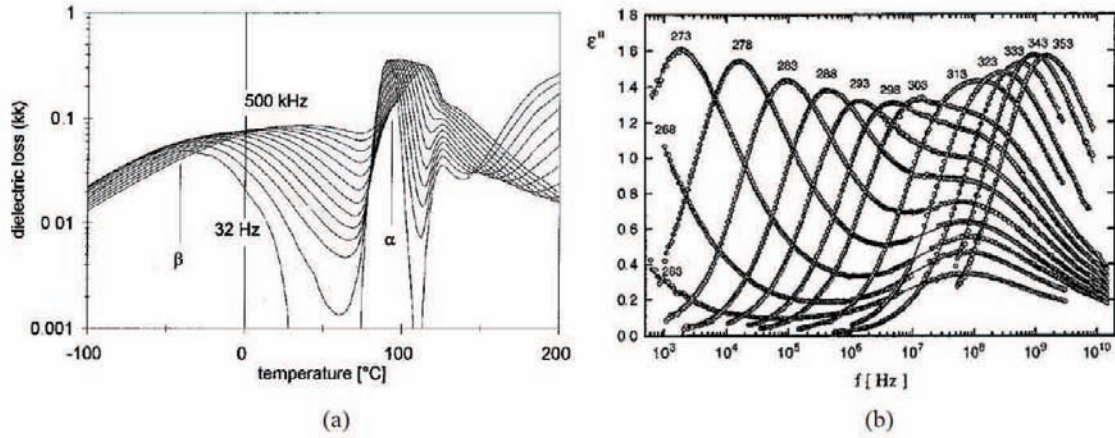


Figure 1.23 – Évolution des pertes diélectriques en fonction de la température pour des isofréquences dans le cas de PET amorphe (a) [104] et en fonction de la fréquence pour des isothermes dans le cas de la DGEBA pure (b) [100].

$$\log(a_T) = \frac{C_1^r(T - T_r)}{C_2^r + T - T_r} \quad (1.2)$$

où les paramètres C_1^r et C_2^r dépendent de la température de référence et de la nature du polymère. Généralement, on choisit T_g comme température de référence et a_T représente le facteur de translation horizontal.

Cependant dans le domaine de la spectroscopie diélectrique, les équations le plus souvent utilisées sont celles de la loi d'Arrhenius [100, 105] et de la loi de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) [100, 105].

Le comportement lié à la loi d'Arrhenius est observé dans la plupart des matériaux diélectriques quand la température est inférieure à T_g . La loi d'Arrhenius va décrire l'évolution du temps de relaxation moyen en fonction de la température.

Cette évolution est donnée par :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (1.3)$$

où E_a correspond à l'énergie d'activation en eV, $\tau(T)$ et τ_0 correspondent respectivement au temps de relaxation à une température T et à une température infinie en s, et k_b est la constante de Boltzmann ($k_b = 1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$).

Le comportement lié à la loi VFT est souvent observé dans le cas où la température est supérieure à T_g . L'évolution du temps de relaxation en fonction de la température est donnée par :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_b(T - T_v)}\right) \quad (1.4)$$

où T_v est la température de Vogel, en K, au-dessus de laquelle la fraction de volume libre est non nulle.

Dans de nombreux polymères obéissant à la loi VFT on aura :

$$T_v = T_g + 50 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1.5)$$

On peut aussi à partir du facteur pré-exponentiel τ_0 déduire l'entropie d'activation ΔS à partir de l'équation 1.6 :

$$\tau_0 = \frac{h}{k_b T} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_b}\right) \quad (1.6)$$

1.3.2 Modélisation

La relaxation d'une famille de dipôles ne s'effectue généralement pas à un temps de relaxation unique mais plutôt suivant une distribution autour d'un temps nominal.

1.3.2.1 Debye

Le modèle de Debye permet de décrire le comportement relaxationnel. Néanmoins, le premier modèle permettant de décrire une courbe de relaxation est un modèle associé à un temps de relaxation unique (figure 1.24). C'est un processus qui existe pour des structures en état purement visqueux sans force d'interaction entre les dipôles. Debye a constaté que si tous les dipôles ont le même temps d'orientation, τ , et n'interagissent pas entre eux, la permittivité complexe, ε^* , en fonction de la fréquence s'écrit alors [106] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1.7)$$

où ε_s et ε_∞ représentent respectivement les permittivités statiques et la permittivité à fréquence infinie, τ le temps de relaxation et ω la pulsation (en rad/s). La permittivité complexe, ε^* , caractérise la réponse d'un système et son retour à l'équilibre lorsque celui-ci est soumis à une sollicitation extérieure dynamique (phénomène de relaxation). Ce modèle permet décrit la réponse d'un matériau lorsque celui-ci ne peut se caractériser que par une seule relaxation.

Ce modèle est dit idéal car tous les dipôles participant au phénomène de relaxation ont le même temps de relaxation τ . En effet, les interactions entre les dipôles ne peuvent pas être négligées, ce qui va induire une distribution des temps de relaxation : c'est pourquoi d'autres modèles ont été développés.

1.3.2.2 Distribution des temps de relaxation

Lorsque les dipôles présentent des temps de relaxation différents mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation. Il existe plusieurs modèles empiriques permettant d'étudier ces relaxations.

Tous ces modèles sont dérivés de l'équation de Debye :

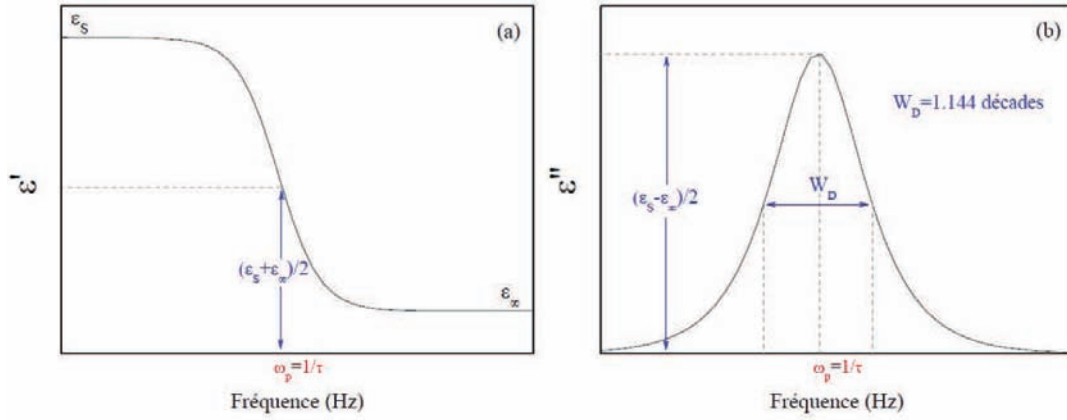


Figure 1.24 – Évolution des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence suivant le modèle de Debye.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^b]^c} \quad (1.8)$$

où b et c sont des paramètres de forme qui décrivent respectivement le caractère élargi et asymétrique de la fonction de distribution des temps de relaxation. On a donc comme cas particulier :

- $b = c = 1$ ce qui correspond à la réponse diélectrique de Debye [106] ;
- $0 < b \leq 1$ et $c = 1$, nous retrouvons la réponse diélectrique de Cole-Cole qui s'applique dans le cas de solides amorphes et certains polymères [107] ;
- $b = 1$ et $0 < c \leq 1$, on retrouve la réponse diélectrique de Davidson-Cole, pour les liquides et les solutions de polymère [108] ;
- $0 < b \leq 1$ et $0 < c \leq 1$, on a la réponse diélectrique de Havriliak-Negami, qui est le modèle généralement utilisé pour décrire le comportement des polymères [102].

On notera que dans le modèle de Havriliak-Negami, les paramètres de forme sont notés α_{HN} pour b et β_{HN} pour c . Les modèles expérimentaux de Cole-Cole, Davidson-Cole et Havriliak-Negami nécessitent l'intervention de spécialiste du domaine de la spectroscopie diélectrique afin de pouvoir utiliser de manière optimale ces modèles phénoménologiques. L'étude des spectres expérimentaux et l'œil d'expert sont nécessaires afin de déterminer le nombre de relaxations présentes sur le spectre pour appliquer le modèle *ad hoc* et déterminer les différents paramètres liés au modèle utilisé.

1.4 Analyse numérique.

Les modèles présentés précédemment permettent de traiter les données expérimentales obtenues lors d'une expérience de spectroscopie diélectrique. L'analyse numérique est la branche des mathématiques qui étudie les méthodes permettant de lier les modèles mathématiques aux point expérimentaux. Le développement récent de cette discipline est liée à l'augmentation des moyens de calcul offert par l'informatique.

1.4.1 Estimation des erreurs

Les seules mesures dont la valeur est parfaitement connue sont les grandeurs étalons fixées par convention. La valeur de toute autre mesure ne peut être connue qu'après traitement par une chaîne de mesure. L'écart entre la valeur mesurée et la valeur exacte est l'erreur de mesure : celle-ci est due par exemple aux imperfections des appareils de mesure, aux erreurs de manipulation et aux erreurs de l'expérimentateur. L'erreur de mesure ne peut être donc qu'estimée.

Cependant il est possible de mesurer ou plutôt d'estimer ces erreurs par le calcul d'erreur (appelé aussi calcul d'incertitudes). Il faut considérer trois sources d'erreur :

- l'exactitude de la mesure $\delta 1$, ou l'incertitude ;
- la dispersion statistique $\delta 2$;
- l'erreur systématique $\delta 3$.

L'erreur totale étant la somme des erreurs.

L'exactitude de la mesure concerne la fiabilité des appareils expérimentaux. Par définition, un appareil de mesure est d'autant plus précis que les résultats de mesure qu'il indique sont proches de la valeur réelle que l'on cherche à mesurer. Cette exactitude (ou incertitude) est plus facilement définie par l'erreur de mesure. Cette erreur de mesure s'exprime dans la même unité de grandeur que la valeur du résultat (valeur absolue) ou suivant un pourcentage (erreur relative).

La dispersion statistique représente la répétabilité d'une mesure. Si on mesure plusieurs fois le même phénomène avec un appareil suffisamment précis, on obtiendra chaque fois un résultat différent, ceci est du à des phénomènes perturbateurs (erreur d'échantillonnage, erreur de préparation, stabilité de l'appareil, ...). Si on effectue un grand nombre de mesures, on peut considérer que le résultat sera la moyenne des résultats empiriques.

L'erreur systématique comprend des phénomènes comme l'erreur d'échantillonnage, l'erreur de préparation, l'erreur de lecture sur les appareils analogiques. Ces problèmes peuvent introduire une dispersion statistique ou bien un décalage des résultats si l'erreur commise est toujours la même (par exemple décalage de certains pics dans des mesures de spectroscopie).

Si on prend l'exemple de flèches sur une cible la figure 1.25 illustre cela.

- la précision de mesure désigne la taille de la pointe de la flèche ;
- la dispersion statistique désigne le fait que les flèches sont proches les unes des autres, ou bien au contraire éparpillées sur la cible ;

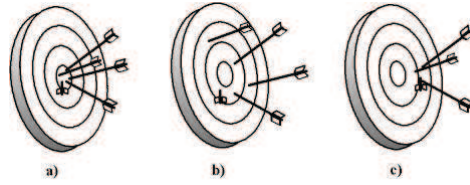


Figure 1.25 – Métaphore de l’incertitude de mesure : a) la dispersion statistique et l’erreur systématique sont faibles ; b) la dispersion statistique est forte mais l’erreur systématique est faible ; c) la dispersion statistique est faible mais l’erreur systématique est forte [109] .

- l’erreur systématique indique si les flèches visaient bien le centre, ou bien un autre point de la cible.

Nous avons ainsi pu voir les différentes erreurs qui peuvent subvenir au cours d’une étude expérimentale. Il est important de toujours les prendre en compte lors du traitement des résultats et de bien comprendre leur provenance afin de les réduire le plus possible.

1.4.2 Méthode des moindres carrés

La méthode des moindres carrés permet de comparer des données expérimentales, généralement entachées d’erreurs de mesure, à un modèle mathématique censé décrire ces données (qui peut être le modèle utilisé dans un algorithme afin de traiter des données expérimentales). L’approximation au sens des moindres carrés est la méthode la plus présente dans les nombreux logiciels utilisés afin de traiter des données, comme Excel ou Origin. À l’heure actuelle, cette méthode d’analyse est l’une des plus utilisées par les différentes équipes de recherche [100,105]. À partir d’une fonction donnée de paramètres initiaux, il est possible de trouver les paramètres qui vont minimiser la distance quadratique moyenne entre la fonction modèle et les points expérimentaux d’appuis :

$$\min \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

Cependant quand le nombre de paramètres est trop grand il se peut que la méthode ne permette pas de converger. Dans le cas de la spectroscopie diélectrique quand le nombre de relaxations est supérieure à 1, cette méthode présente de nombreux inconvénients [110] :

- Le modèle (et le nombre de relaxations) doit être connu ou l’intuition (expertise de spécialiste), ce qui implique que le résultat dépend de l’interprétation des expérimentateurs ;
- Le choix des valeurs initiales. En effet, ce choix est une des clés de l’efficacité de l’algorithme. Cependant ce choix ne peut pas être déterminé par une méthode précise, il se peut donc que la meilleure solution soit d’effectuer plusieurs tests avant de trouver les bons paramètres ou expertise de spécialistes (donc résultats dépend de leur intuition) ;

- Le minimum local est un autre des problèmes rencontrés avec la méthode des moindres carrés. Le minimum local est une solution "artificielle" dénuée de sens physique, alors que seul le minimum global a une signification physique. Lors de l'utilisation des moindres carrés l'utilisateur doit s'assurer que son résultat est bien un minimum global et non un minimum local ;
- La complexité du modèle va aussi avoir un impact sur l'efficacité de l'algorithme. Si le modèle est instable ou que le nombre de paramètres à déterminer est trop grand, la convergence n'est pas garantie.

C'est pourquoi afin de s'affranchir de ces problèmes, un nouvel algorithme a été développé. Celui-ci devrait nous permettre de garantir nos résultats sans avoir à définir les paramètres initiaux et ce, quel que soit le modèle utilisé. Ce nouvel algorithme est basé sur l'analyse par intervalles.

1.4.3 Analyse par intervalles

Le but de cette partie est de donner quelques clés permettant de comprendre les bases de l'analyse par intervalles, ainsi que les fonctions et mécanismes employés dans les programmes utilisés au cours de cette thèse. Il existe beaucoup de sources d'erreurs en calcul : les erreurs d'arrondi, les erreurs de troncature, les erreurs liées aux données. Par exemple si nous considérons que $\pi=3,1415$, nous allons induire une erreur dans le calcul et donc sur le résultat final : c'est pourquoi l'analyse par intervalle a été utilisée. Dans le cas de notre exemple, nous ne considérerons plus que $\pi=3,1415$ mais que π est un intervalle, $\pi=[3,1415;3,1416]$, et nous aurons donc notre résultat sous la forme d'un intervalle dans lequel nous sommes sûrs d'avoir le bon résultat.

Un intervalle réel $[A]$ peut-être défini comme :

$$[A] = [\underline{a}, \bar{a}] = A \in \mathbb{R} | \underline{a} < a < \bar{a} \quad (1.10)$$

où \underline{a} et \bar{a} sont les bornes inférieures et supérieures. On notera que lorsque $\underline{a} = \bar{a}$ nous avons un intervalle dégénéré. Les calculs sur les intervalles s'effectuent de la façon suivante. Prenons deux intervalles A et $B \in \mathbb{IR}$, on peut définir :

$$A \circ B = \{a \circ b | a \in A \wedge b \in B\} \quad (1.11)$$

avec $\frac{A}{B}$ non défini si $0 \in B$ et \circ étant un des 4 opérateurs arithmétiques $\{+; -; \times; \div\}$. Nous aurons donc pour chacun des opérateurs, un vecteur d'intervalle $V \in \mathbb{IR}^n$ à n composants, dont chacun est un intervalle $V_i \in \mathbb{IR}$; $i = 1, \dots, n$. Un vecteur d'intervalle est appelé une boîte. Les opérations sur les boîtes sont définies comme des opérations composant par composant.

Nous allons maintenant traiter des fonctions d'inclusion. Soit $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$ une fonction vectorielle contenant un nombre fini d'opérations arithmétiques et de fonctions élémentaires *cos*, *sin*, *log*, *exp*... Une fonction d'inclusion de f notée $[f]$ est une fonction de \mathbb{IR}^n dans \mathbb{IR}^m vérifiant :

$$f([x]) = \{f(x) | x \in [x]\} \subseteq [f]([x]) \quad (1.12)$$

En général la fonction d'inclusion n'est pas unique et dépend de la manière dont f est écrite. L'objectif général de l'analyse par intervalles est de pouvoir utiliser des fonctions d'inclusion peu pessimistes dans le sens où la taille de $[f([x])] - f([x])$ est assez petite. Une fonction d'inclusion s'obtient en remplaçant toutes les variables x_i par sa variable intervalle correspondante $[x_i]$.

En considérant l'exemple donné par [111] :

$$\begin{aligned} f_1(x) &= x^2 + 2x \\ f_2(x) &= x(x+2) \\ f_3(x) &= x \cdot x + 2x \\ f_4(x) &= (x+1)^2 - 1 \end{aligned}$$

L'évaluation des fonctions d'inclusion de ces quatre expressions sur l'intervalle $[x] = [-1; 1]$ donne :

$$\begin{aligned} [f_1([x])] &= [x]^2 + 2[x] = [-2; 3] \\ [f_2([x])] &= [x]([x] + 2) = [-3; 3] \\ [f_3([x])] &= [x] \cdot [x] + 2[x] = [-3; 3] \\ [f_4([x])] &= ([x] + 1)^2 - 1 = [-1; 3] \end{aligned}$$

On remarque que la taille des intervalles obtenus par ces quatre fonctions d'inclusion dépend de l'expression utilisée pour l'écriture de f .

1.4.4 De SIVIA à SADE

SIVIA pour "Set Inversion Via Interval Analysis" est un algorithme développé par Jaulin et Walter [112] pour résoudre un problème d'inversion. Il a été développé en premier lieu pour des problèmes liés à l'automatique, comme la robotique par exemple. Raissi [113] l'a adapté aux problèmes de spectroscopie diélectrique, mais en le testant sur des courbes "faites maison" uniquement et en utilisant le modèle de Havriliak-Negami [102]. Afin d'être parfaitement adapté à nos besoins, quelques changements ont dû être apportés au programme.

La principale modification apportée [114] à l'algorithme de SIVIA a été l'ajout d'un contracteur permettant d'augmenter la vitesse de calcul, et surtout son adaptation aux problèmes de spectroscopie diélectrique en utilisant un modèle de somme de Debye. Le contracteur est un sous-programme qui va permettre de réduire la taille d'une boîte en éliminant certains paramètres infaisables (paramètres n'étant pas solution du problème). Il existe plusieurs types de contracteurs, l'un d'eux appelé *Propagation-Rétropropagation*, est basé sur le principe de propagation des contraintes. Le principe est de décomposer la (ou les) contrainte(s) du CSP (Problème de Satisfacation de Contrainte) en un ensemble de contraintes élémentaires (contrainte ne contenant qu'une opération arithmétique entre deux variables ou une fonction élémentaire (*exp, log, cos, ...*) appliquée sur une seule variable).

Afin d'illustrer cette méthode nous allons nous appuyer sur l'exemple suivant :

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART SUR LE VIEILLISSEMENT DE MULTI-MATÉRIAUX.

Considérons la boîte $[x] = [[x_1], [x_2], [x_3]]$ avec $[x_1] = [1; 20]$, $[x_2] = [-10; 10]$, $[x_3] = [2; 8]$ sous la contrainte $[x_1] - \cos([x_2]) + [x_3]^2 \in [4; 6]$. La décomposition en contraintes élémentaires est donnée par [115] :

$$\begin{aligned} [a_1] &= \cos[x_2] \\ [a_2] &= [x_1] - [a_1] \\ [a_3] &= [x_3]^2 \\ [a_4] &= [a_2] + [a_3] \end{aligned}$$

Les domaines initiaux des variables intermédiaires a_1 , a_2 , a_3 et a_4 sont $]-\infty; +\infty[$. La propagation va donner :

$$\begin{aligned} [a_1] &= \cos[x_2] \cap [a_1] = [-1; 1] \\ [a_2] &= [x_1] - [a_1] \cap [a_2] = [0; 21] \\ [a_3] &= [x_3]^2 \cap [a_3] = [4; 64] \\ [a_4] &= ([a_2] + [a_3]) \cap [a_4] = [4; 85] \end{aligned}$$

La phase de rétropropagation se fait de façon suivante :

$$\begin{aligned} [a_4] &= [4; 6] \cap [a_4] = [4; 6] \\ [a_3] &= ([a_4] - [a_2]) \cap [a_3] = [4; 6] \\ [a_2] &= ([a_4] - [a_3]) \cap [a_2] = [0; 2] \\ [a_1] &= ([x_1] - [a_2]) \cap [a_1] = [-1; 1] \\ [x_1] &= ([a_2] + [a_1]) \cap [x_1] = [1; 3] \\ [x_2] &= \arccos[a_1] \cap [x_2] = [0; 3,14] \\ [x_3] &= \sqrt{[a_3]} \cap [x_3] = [2; 2,44] \end{aligned}$$

On a donc réduit notre boîte comme le montre les résultats reportés dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 – Nouveaux intervalles obtenus après utilisation de la méthode de *propagation-rétropropagation* afin de réduire la taille des intervalles initiaux.

Boîtes	Intervalles initiaux	Intervalles finaux
$[x_1]$	$[1; 20]$	$[1; 3]$
$[x_2]$	$[-10; 10]$	$[0; 3,14]$
$[x_3]$	$[2; 8]$	$[2; 2,44]$

Ce sont ces modifications de l'algorithme SIVIA qui ont été intégrés dans l'algorithme SADE (Set Inversion Via Interval Analysis (SIVIA) algorithm applied to DiElectric spectroscopy algorithm) qui sera utilisé dans cette thèse. L'algorithme SADE va donc nous donner un intervalle par paramètre dans lequel le résultat est garanti, mais aussi nous donner le nombre de relaxations (cf. chapitre 2) dans nos spectres diélectriques grâce au modèle utilisé (somme de fonctions de Debye), quelle que soit la difficulté du problème et du nombre de paramètres à estimer.

1.5 Conclusion et stratégie d'étude.

Cette bibliographie a permis de résumer certaines études fondamentales de l'adhésion, de la formation d'une interphase ainsi que de la dégradation par vieillissement dans un système polymère/métal, et plus précisément, le système époxyde-amine/métal, objet de notre étude.

La polymérisation du polymère époxyde-amine est une réaction d'addition entre les groupements oxiranes et amines. Elle va dépendre de plusieurs paramètres, comme la nature de l'époxyde et de l'amine (nombre de fonctionnalités, viscosité, structure moléculaire...), les conditions de polymérisation (durée et température de polymérisation). Nous avons vu que le contact entre un époxyde-amine et un substrat métallique entraîne la formation d'une zone aux propriétés mécaniques, physiques et chimiques différentes des deux matériaux mis en contact : l'interphase. Cette interphase a été le sujet de nombreuses études afin de comprendre son rôle, l'origine de sa formation et son comportement au vieillissement. En effet c'est la zone qui va être responsable de l'adhérence ou de sa dégradation dans un système polymère/métal : il est donc important de comprendre son fonctionnement.

Nous avons pu voir qu'il existait des mécanismes responsables de la dégradation des systèmes collés époxyde-amine/métal, en milieu humide et hygrothermique. Ces mécanismes entraînent une chute des propriétés mécaniques, physiques et chimiques dans le système. La cause de cette chute est une absorption d'eau au sein du système, ce qui va entraîner une modification de la structure (la plastification) et une modification de la géométrie (le gonflement). Nous avons pu voir que les molécules d'eau sont susceptibles d'entraîner la rupture de liaisons secondaires intramoléculaires dans l'interphase, ainsi que de liaisons covalentes par le biais du phénomène d'hydrolyse [69]. Ainsi, la rupture de ces chaînes va créer du volume libre favorisant le gonflement. Certaines de ces dégradations sont réversibles, ou partiellement réversibles, lorsque l'eau ou le solvant est éliminé de la matrice, par séchage par exemple [76,77]. Ceci nous donne une piste sur la cause de la rupture dans un joint d'adhésif. De nombreux auteurs rapportent que l'eau influence la zone d'accroche du polymère, en ayant une action sur l'oxyde métallique en surface du substrat métallique.

Le vieillissement et la dégradation d'un assemblage collé époxyde-amine/aluminium peuvent être décrits par la variation des propriétés physiques, chimiques et mécaniques qui ont lieu à l'interface polymère/métal [8,46]. Le suivi de ces propriétés pourra se faire par des techniques expérimentales adaptées à ce type de problème : la dégradation des liaisons polymère/substrat sera analysée par FTIR, la DSC informera sur l'évolution de la T_g et donc sur l'état du réseau tridimensionnel, l'évolution de l'adhérence mesurée par flexion trois points s'avèrera utile pour suivre l'état des propriétés du substrat et enfin la spectroscopie diélectrique nous permettra de suivre les propriétés diélectriques de nos échantillons, tandis que l'algorithme SADE nous permettra d'analyser l'évolution des relaxations diélectriques dans ces échantillons. Contrairement aux techniques conventionnelles d'ajustement de courbes modèles aux points expérimentaux, les résultats obtenus par l'algorithme SADE seront indépendant de l'expérimentateur.

L'objectif de ce travail étant de mieux comprendre les phénomènes liés à la perte d'adhérence dans un système collé époxy-amine/aluminium au moyen d'une nouvelle méthode d'analyse diélectrique (algorithme SADE), nous avons adopté la stratégie suivante.

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART SUR LE VIEILLISSEMENT DE MULTI-MATÉRIAUX.

Dans un premier temps, il est nécessaire de maîtriser le système DGEBA-amine/aluminium qui sera utilisé au cours de cette thèse. C'est pourquoi il semble important d'étudier l'influence du cycle de polymérisation.

Après avoir caractérisé l'état initial de notre système DGEBA-amine/Al, nous nous intéresserons à son vieillissement. Nous étudierons donc son évolution au cours du temps dans des conditions prédéfinies : vieillissement hygrothermique et vieillissement "ambient" (température et humidité non contrôlées). L'état initial servira de référence afin de pouvoir comparer l'évolution des différentes propriétés au cours des différents vieillissements.

Au cours de notre mémoire nous différencierons les tests destructifs des tests non-destructifs. Nous considérerons comme étant un test destructif tous les tests qui vont entraîner la destruction de l'échantillon ainsi que les tests qui ont été faits sur des échantillons ayant subi un test destructif (dans notre mémoire nous ferons des tests de flexion trois points et les échantillons utilisés pour ces tests seront ensuite utilisés pour les tests de DSC et de spectroscopie FTIR). La spectroscopie diélectrique sera la seule expérience qui sera considérée comme non-destructive dans notre mémoire. Les résultats obtenus en spectroscopie diélectrique seront ensuite traités par SADE.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes expérimentales

Sommaire

2.1	Présentation de l'adhésif et du substrat utilisés	49
2.1.1	Substrat d'aluminium	49
2.1.2	L'adhésif poly-époxyde	49
2.1.3	Préparation des échantillons	50
2.2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	55
2.3	Flexion trois points	56
2.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.	57
2.5	Spectroscopie diélectrique	59
2.6	L'algorithme SADE	60

2.1 Présentation de l'adhésif et du substrat utilisés

2.1.1 Substrat d'aluminium

Le substrat utilisé est un alliage d'aluminium 1050 contenant très peu d'impuretés ($\leq 0,5 \%$). Celui-ci a été fourni par Goodfellow sous forme de feuille de 1,50 mm d'épaisseur. La composition est donnée dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Composition de l'alliage d'aluminium 1050 [116].

% Minimum d'aluminium	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	V
99,5	0,25	0,4	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,05

2.1.2 L'adhésif poly-époxyde

La DGEBA est le prépolymère le plus employé dans la formulation des résines époxydes. Elle contient deux groupements époxydes (ou cycle oxyrane) aux extrémités de la chaîne oligomère et un certain nombre de monomères hydroxyéthers suivant le degré de polymérisation n . Celle-ci est représentée sur la figure 2.1.

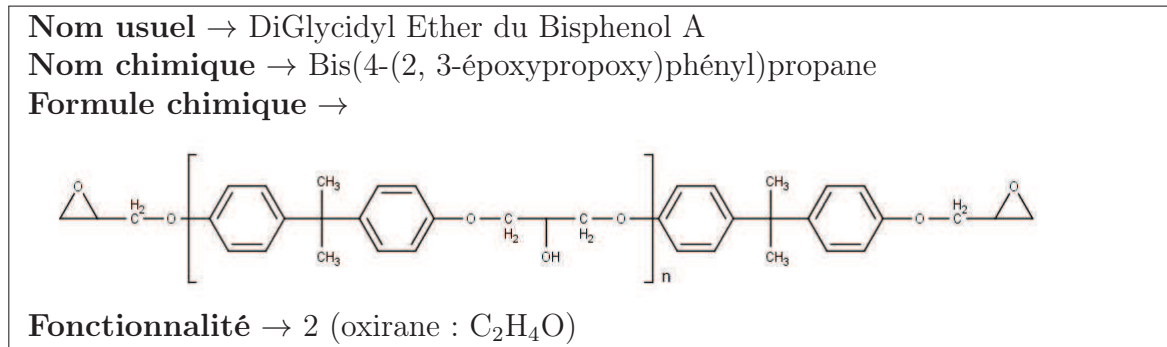


Figure 2.1 – DiGlycidyl Ether du Bisphenol A (DGEBA).

Pour notre étude nous avons utilisé deux types de DGEBA. La DGEBA DER 332 (d'équivalence époxyde 171-175) a été la plus utilisée et a été gracieusement fournie par DOW CHEMICAL. La DGEBA DER 332 peut parfois cristalliser : dans ce cas, elle est placée dans une étuve à 50°C jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux transparent, puis refroidie lentement jusqu'à température ambiante.

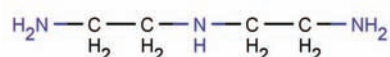
La DGEBA DER 671 (d'équivalence époxyde 475-550) sera aussi utilisée au cours d'une étude que nous détaillerons plus tard. Ce polymère est sous forme solide à température ambiante. Afin d'être mélangé avec la DGEBA DER 332 (présente sous forme d'un liquide visqueux à température ambiante), les deux DGEBA seront mélangées dans les proportions souhaitées dans une étuve à 100°C jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux homogène.

Le co-monomère utilisé afin de polymériser le monomère époxyde peut être un anhydride d'acide, un phénol ou le plus souvent une amine, qui est l'agent de réticulation qui a été choisi. La DiÉthylèneTriAmine (DETA), figure 2.2, et l'IsoPhorone DiAmine (IPDA), figure 2.3, ont été utilisées pour ces travaux. Ces deux amines ont été fournies par Sigma Aldrich.

Nom usuel → Diéthylènetriamine

Nom chimique → Diéthylènetriamine

Formule chimique →



Masse molaire → 103,17 g.mol⁻¹

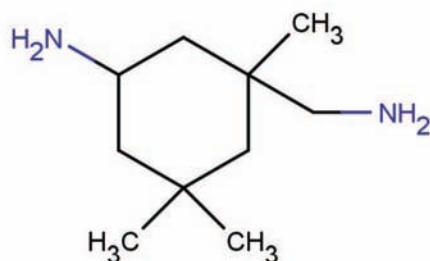
Fonctionnalité → 5

Figure 2.2 – Diéthylènetriamine (DETA).

Nom usuel → Isophorone diamine

Nom chimique → 3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylamine

Formule chimique →



Masse molaire → 170,3 g.mol⁻¹

Fonctionnalité → 4

Figure 2.3 – Isophorone diamine (IPDA).

2.1.3 Préparation des échantillons

Plusieurs types d'échantillons ont été préparés suivant les essais à réaliser. Nous allons donc ici décrire les différentes méthodes de réalisations des échantillons. Tous nos échantillons ont reçu le même traitement de surface. Dans le cas de l'aluminium une couche d'alumine de 2 à 4 nm peut se former [67]. D'autres facteurs extérieurs (molécules volatiles présentes dans

l'air, reste de colle du film de protection, ...) peuvent entraîner la formation d'une couche de contamination. Il a été montré que le dégraissage de la surface d'aluminium va entraîner une augmentation de l'énergie de surface [3], c'est pourquoi il paraît indispensable d'y avoir recours afin de favoriser l'adhésion entre le substrat et le polymère époxyde-amine.

Nous avons effectué un dégraissage par frottement de la surface à l'aide d'un papier optique imbibé d'acétone pure.

Deux types d'échantillons ont été fabriqués : des échantillons qui serviront pour les tests destructifs (flexion trois points, DSC et spectroscopie infrarouge) et les tests non-destructifs (spectroscopie diélectrique).

Les échantillons destinés aux tests destructifs se composent d'un substrat d'aluminium de dimension constante (50 mm de longueur, 10 mm de largeur, et dans notre cas d'une épaisseur de 1,50 mm), sur lequel est déposé un plot (appelé raidisseur) d'époxyde-amine (25 mm de long, 5 mm de large et 0,5 mL de volume du polymère utilisé). Le dépôt du mélange du prépolymère est réalisé à l'aide d'une seringue, et sa forme est obtenue grâce à un moule en silicone, réalisé à partir de silicone rhodorsil RTV 3240. Ce moule en silicone est maintenu et serré entre deux plaques métalliques. Le polymère est ensuite déposé dans chaque cavité avant polymérisation (figure 2.4).

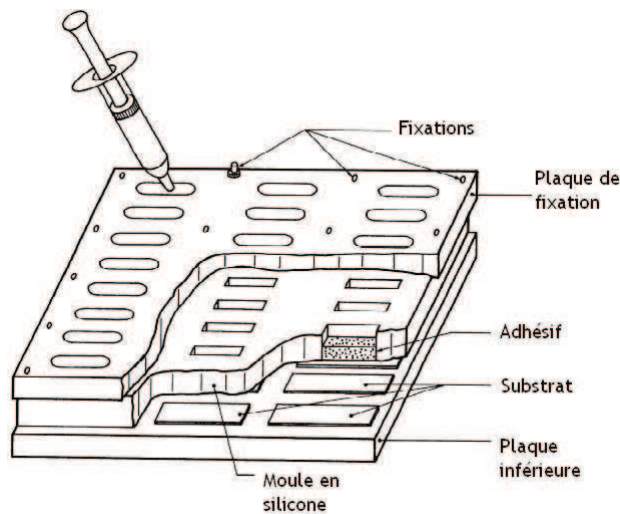


Figure 2.4 – Moule utilisé pour la préparation des échantillons de flexion trois points selon la norme ISO 14679 :1997.

D'autres échantillons pour la flexion trois points ont été réalisés, de la même manière que précédemment mais ceux-ci possédaient un revêtement époxyde-amine déposé sur le substrat d'aluminium (figure 2.5). Pour la réalisation de ce revêtement, une tige de verre ainsi que des cales (en Polytétrafluoroéthylène) appropriées nous ont permis d'obtenir des films d'épaisseurs constantes (les épaisseurs variant de 100 à 400 μm) (figure 2.6).

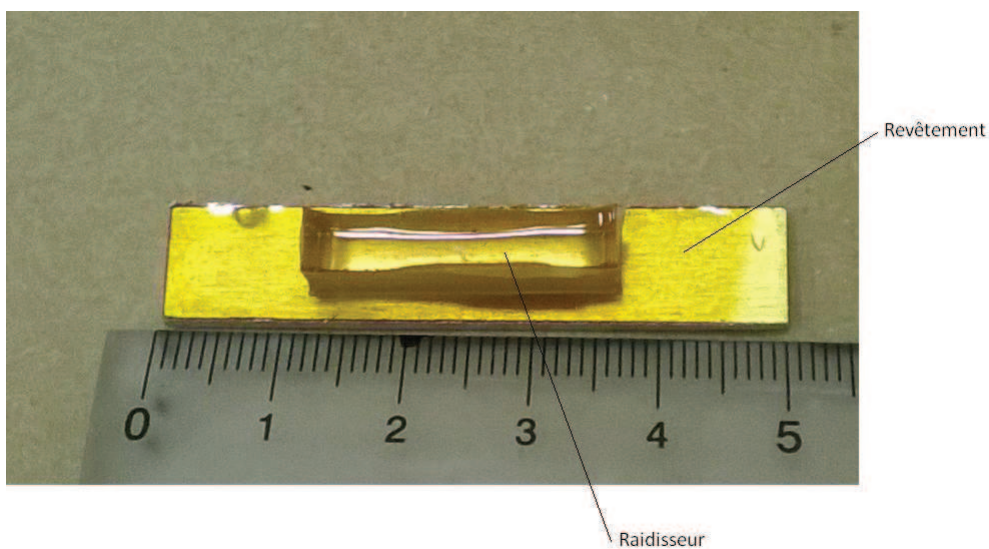


Figure 2.5 – Échantillon avec revêtement pour les analyses destructives (DSC, flexion trois points, FTIR).

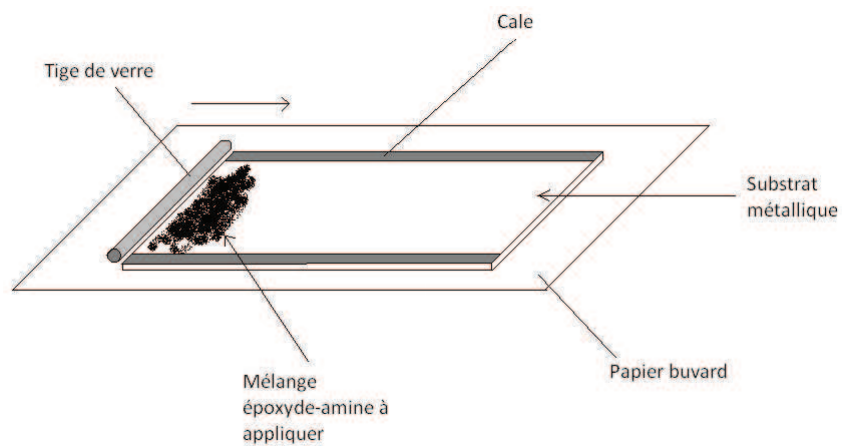


Figure 2.6 – Méthode utilisée pour l'élaboration de revêtements d'épaisseur contrôlée.

CHAPITRE 2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les échantillons de spectroscopie diélectrique (analyse non destructive) sont réalisés en sandwich (Al/polymère/Al), le substrat d'aluminium étant de dimension $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ avec une épaisseur de polymère de $500 \text{ }\mu\text{m}$ (figure 2.7). Une entretoise en Téflon est utilisée afin de contrôler l'épaisseur du polymère. Une fois la polymérisation terminée, l'entretoise est retirée.

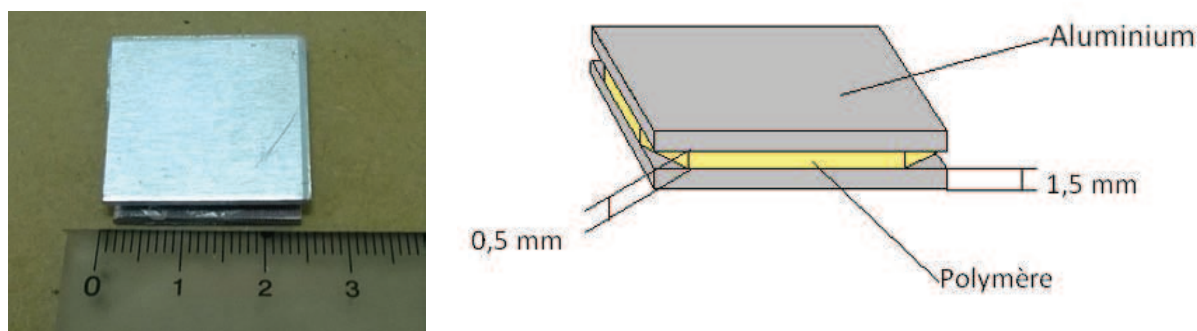


Figure 2.7 – Géométrie des échantillons sandwich utilisés en spectroscopie diélectrique.

Le cycle de polymérisation pour les deux types d'amine utilisées a été optimisé par de précédents auteurs [2,8]. Deux types de polymérisations ont été choisies : (i) une polymérisation sans formation de l'interphase et (ii) une autre favorisant la formation de l'interphase (figure 2.8).

Nous avons choisi deux types de vieillissement pour nos échantillons. Un vieillissement que nous appellerons "référence" ou "ambient", où les échantillons seront stockés dans une pièce et seront soumis aux conditions ambiantes, donc sans aucun contrôle sur la température ou l'humidité. Ce vieillissement a été choisi car il est peu agressif et peu étudié. L'autre vieillissement étudié sera un vieillissement hygrothermique où les échantillons seront placés au réfrigérateur à une température de $6 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, et avec une humidité supérieure à 85 %. Les résultats obtenus dans le vieillissement hygrothermique seront comparés à ceux obtenus au cours du vieillissement référence. Pendant les différents vieillissements des analyses seront faites à différents jours afin de suivre l'évolution des différentes propriétés.

Tableau 2.2 – Nomenclature des échantillons.

	Interphase	Vieillissement 1 : température et humidité non contrôlées	Vieillissement 2 : hygrothermique ($6 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ et $>85 \text{ \% RH}$)
DGEBA-DETA/Al	oui	Dp1v1	Dp1v2
	non	Dp2v1	Dp2v2
DGEBA-IPDA/Al	oui	Ip1v1	Ip1v2
	non	Ip2v1	Ip2v2

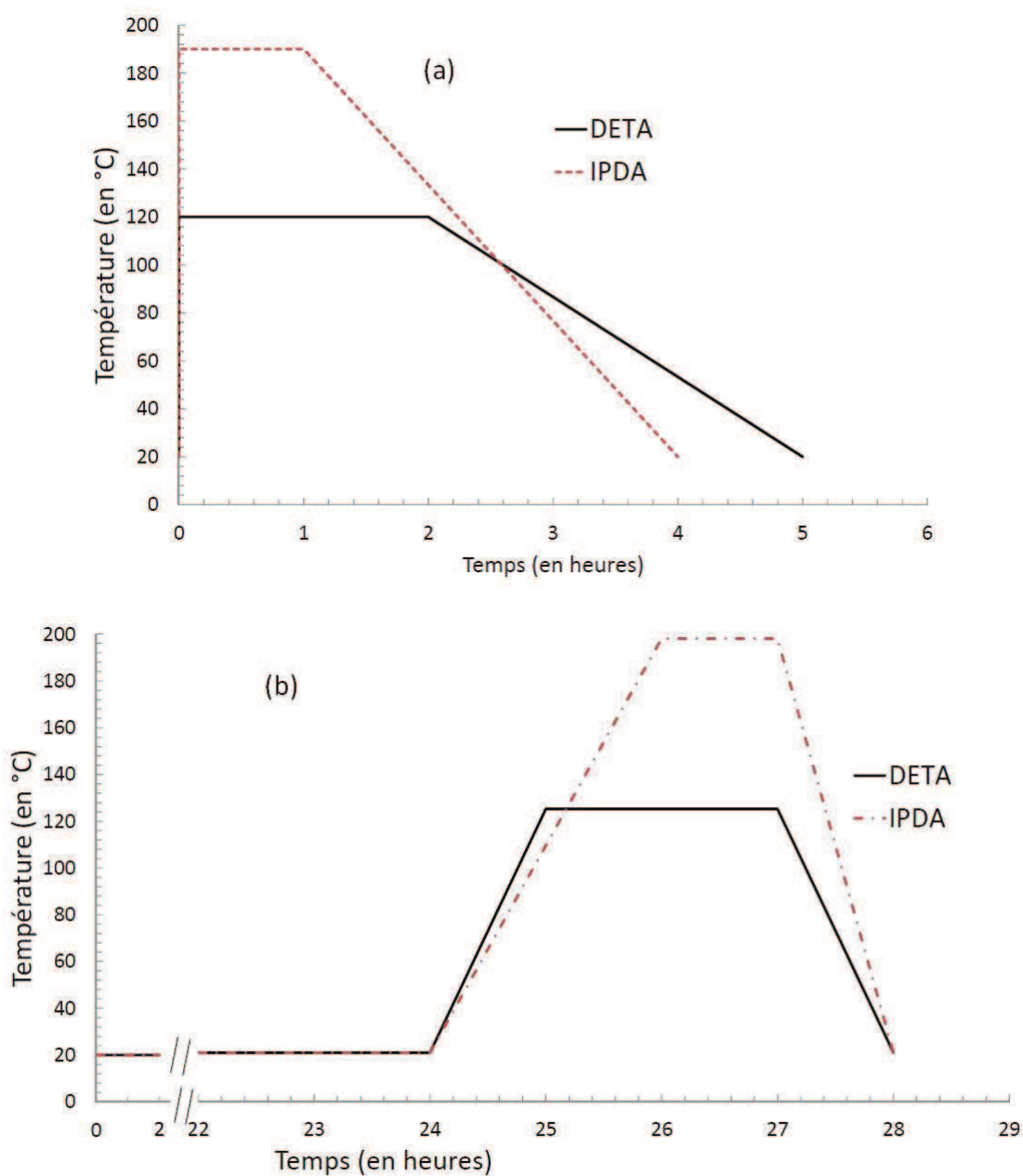


Figure 2.8 – Traitement de polymérisation temps-température sans (a) et avec (b) formation d'interphase pour les deux systèmes étudiés : DGEBA-DETA/Al et DGEBA-IPDA/Al.

Le tableau 2.2 regroupe les nomenclatures utilisées pour référencer les différents systèmes étudiés au cours de cette thèse. Dans le code choisi pour la traçabilité des échantillons, la première lettre correspond au type d'amine utilisé en tant qu'agent réticulant (D pour DETA et I pour IPDA), ensuite p1 ou p2 correspond au type de polymérisation (p1 pour polymérisation avec interphase et p2 sans interphase) et enfin v1 et v2 font référence au

vieillissement qu'a subi l'échantillon (v1 correspond au vieillissement sans contrôle sur la température ou l'humidité relative tandis que v2 correspond au vieillissement hygrothermique avec $T=6 \pm 1$ °C et une humidité relative >85 %). Donc par exemple, l'échantillon Dp1v2 va faire référence à un échantillon DGEBA-DETA/Al polymérisé avec interphase et vieilli aux paramètres $T = 6 \pm 1$ °C et $RH > 85$ %.

2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les températures de transition vitreuse (T_g) des films seront déterminées grâce à la calorimétrie différentielle à balayage. Une capsule en aluminium contenant l'échantillon à analyser et une autre capsule vide (la référence) sont placées dans le même four. La différence de température est mesurée et la variation d'enthalpie est déterminée par la formule 2.1. Les analyses ont été réalisées sous gaz inerte (azote) afin d'éviter toute réaction de l'échantillon avec l'atmosphère de l'enceinte. Les analyses ont été réalisées sur une DSC 204 Phoenix Series (NETZSCH) couplée à un contrôleur TASC 414/4, pour des températures allant de -20 °C à 200 °C avec une rampe de 10 °C.min⁻¹.

$$C_P = \frac{q}{\Delta T} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (2.1)$$

avec C_P qui est la capacité thermique à pression constante, T représente la différence de température, q représente la chaleur, m la masse et H représente l'enthalpie.

La calibration a été effectuée en sept points C₆H₁₂, Hg, In, Sn, Bi, Zn, CsCl.

Deux montées en températures ont été effectuées ; si les deux T_g étaient différentes les résultats obtenus pour les deux passages sont donnés dans la suite de ce manuscrit. Nous avons relevé les T_g en *Onset* (l'*Onset* correspond à l'intersection entre la tangente du pic étudié avec la ligne de base extrapolée), qui correspond au début du pic caractérisant la T_g , comme le montre la figure 2.9.

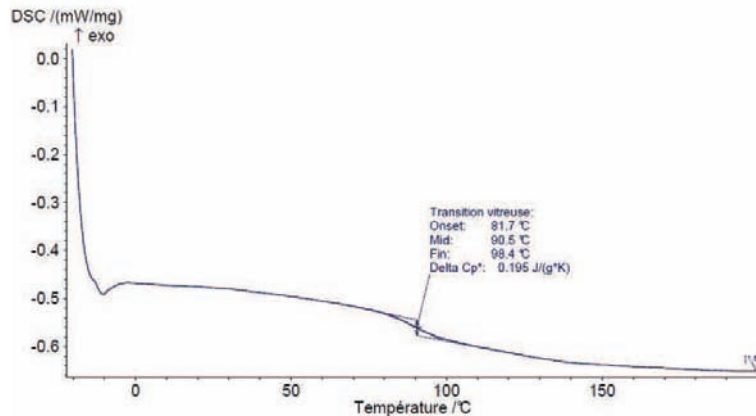


Figure 2.9 – Exemple de thermogramme obtenu en DSC pour mesurer la T_g d'un échantillon DGEBA-DETA/aluminium polymérisé avec interphase.

2.3 Flexion trois points

Afin de caractériser l'adhérence de nos systèmes, nous avons choisi le test de flexion trois points, développé par Roche en 1982 [4] (norme ISO 14679 : 1997). Ce test consiste à appliquer une force sur les substrats revêtus ou non, tels que décrits dans le § 2.1.3, jusqu'à ce que la rupture s'amorce et se propage. L'amorçage de la rupture va se produire au niveau d'une des extrémités du plot de polymère, ou raidisseur dans le cadre de films, là où le taux de contrainte est maximal.

Le but de l'expérience consiste à appliquer à un poinçon de 10 mm de diamètre, une vitesse de sollicitation constante au centre de l'échantillon à étudier. L'éprouvette repose sur deux points d'appui de 10 mm de diamètre, distants de 35 mm (figure 2.10). La force appliquée est relevée par l'intermédiaire d'un capteur associé à un système d'acquisition de données. La courbe force/déplacement est enregistrée et visualisée en temps réel sur le logiciel associé. La machine de flexion trois points est équipée d'un capteur de force de 500 N, la vitesse de déplacement de la traverse mobile est de $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$.

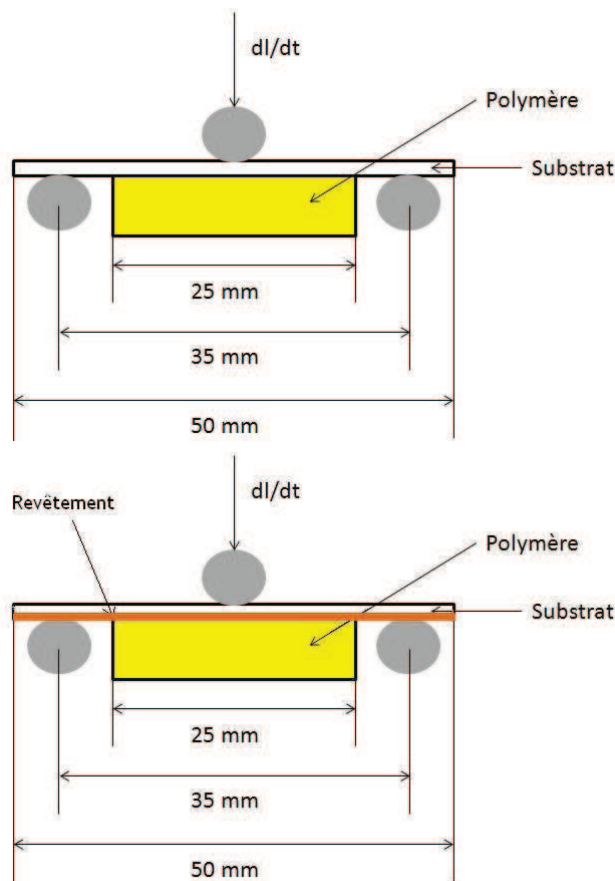


Figure 2.10 – Géométrie des deux types d'échantillons en flexion trois points avec et sans revêtement.

Les courbes obtenues peuvent présenter trois domaines :

- une zone linéaire due à la déformation élastique de l'éprouvette ;
- une zone non linéaire due à la déformation plastique de l'éprouvette ;
- une zone décroissante rapide due à la rupture et à sa propagation.

Tous nos échantillons ont eu une rupture dans la zone linéaire comme le montre la figure 2.11.

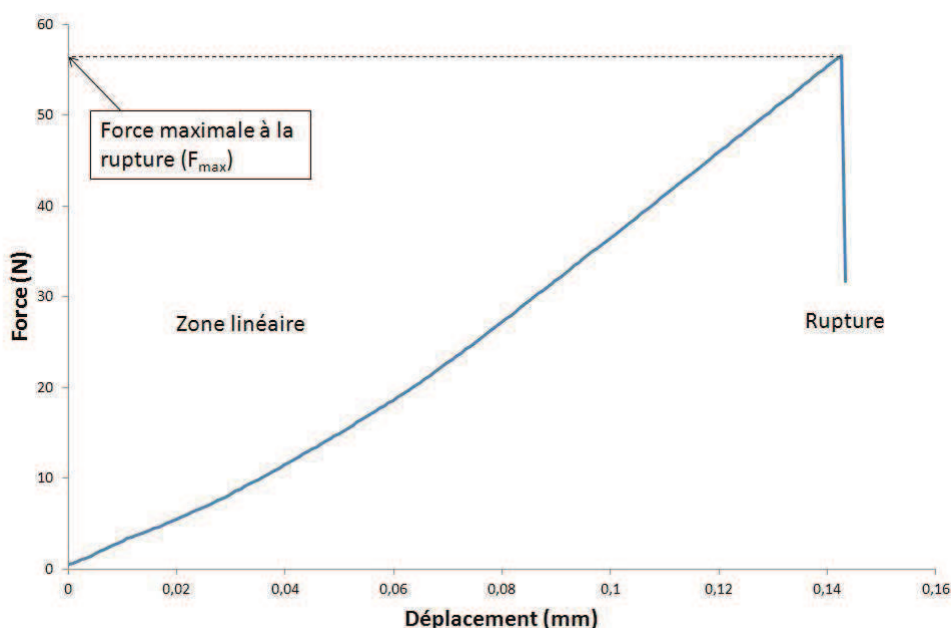


Figure 2.11 – Représentation d'une courbe force-déplacement pour un échantillon DGEBA-DETA/aluminium avec interphase et sans revêtement.

La valeur choisie pour l'adhérence sera la force maximale à la rupture, car l'adhérence correspond à la force (ou l'énergie) nécessaire pour séparer deux matériaux en contact. Les tests seront effectués sur un minimum de six éprouvettes afin d'obtenir une force maximale à la rupture représentative.

2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet un accès direct aux informations moléculaires, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. Sous l'effet d'un rayonnement excitateur IR, les molécules de l'échantillon vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques à chaque groupement moléculaire. De plus, cette technique présente l'avantage d'être relativement simple à mettre en œuvre et a une bonne sensibilité.

La spectroscopie FTIR a été utilisée afin d'étudier les interphases, à partir des bandes caractéristiques de chacune d'elles.

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge Perkin Elmer FT-IR/NIR spectrometer Frontier pour l'acquisition des spectres dans le proche infrarouge.

Plusieurs techniques ont été utilisées :

- **Les mesures en transmission** ont été réalisées sur le spectromètre pour les revêtements époxyde-amine. Les spectres sont enregistrés entre 4000 cm^{-1} et 8000 cm^{-1} avec une résolution de 8 cm^{-1} . Pour augmenter le rapport signal/bruit, 130 balayages ont été effectués. Les films ont été analysés directement après décollement du substrat métallique, décollement obtenu après test en flexion trois points. Le blanc a été obtenu par faisceau direct.
- **Les mesures en cartographie en transmission** ont été réalisées sur le microscope infrarouge Perkin Elmer FT-IR microscope Spotlight 400. Après décollement des plots d'époxyde-amine polymérisés sur le substrat d'aluminium, il est possible de couper une tranche de $500\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur au moyen d'une scie diamantée (figure 2.12). Les spectres sont collectés le long d'une ligne perpendiculaire à la surface métallique. Les spectres sont enregistrés sur la plage 4000 à 8000 cm^{-1} avec une résolution de 8 cm^{-1} . Pour augmenter le rapport signal/bruit, 128 balayages ont été effectués.

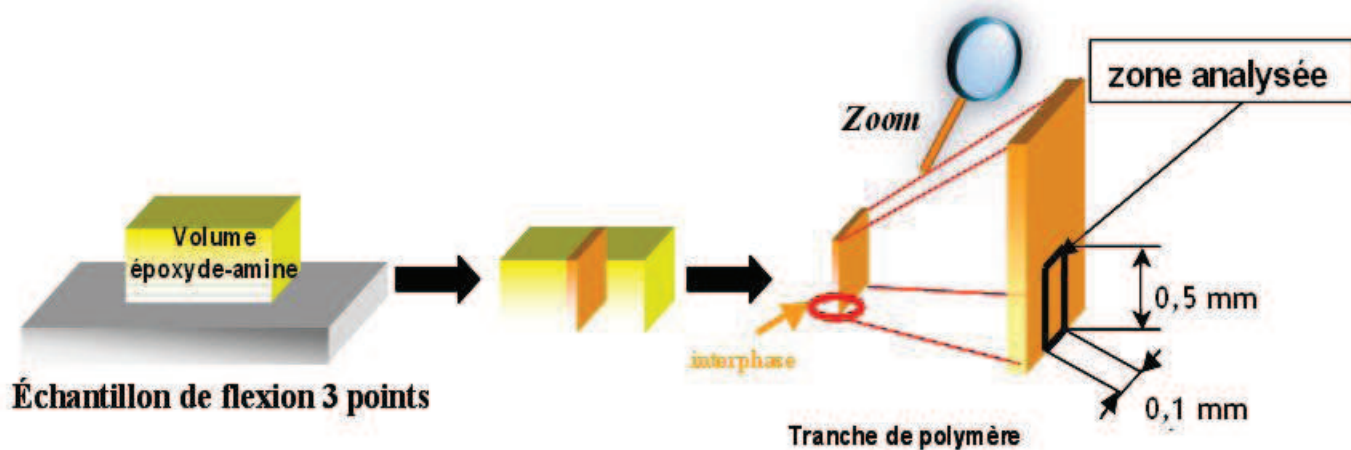


Figure 2.12 – Préparation des échantillons pour l'analyse en spectroscopie infra-rouge [8].

2.5 Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique a été utilisée comme analyse non destructive. Elle donne accès à la permittivité complexe (ε^*), le facteur de pertes ($\tan(\delta)$) et l'impédance complexe (Z^*). Le principe de cette technique est basé sur l'application d'une tension sinusoïdale superposée à la tension nominale. On analyse ensuite l'amplitude et le déphasage entre la tension aux bornes de l'échantillon et le courant qui le traverse (figure 2.13). Les grandeurs caractéristiques de cette technique de mesure sont les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe (équation 2.2).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon'' \quad (2.2)$$

avec $i^2 = -1$

$\varepsilon^*(\omega)$ est la fonction réponse du système et caractérise le retour à l'équilibre lors d'une sollicitation extérieure dynamique (phénomène de relaxation).

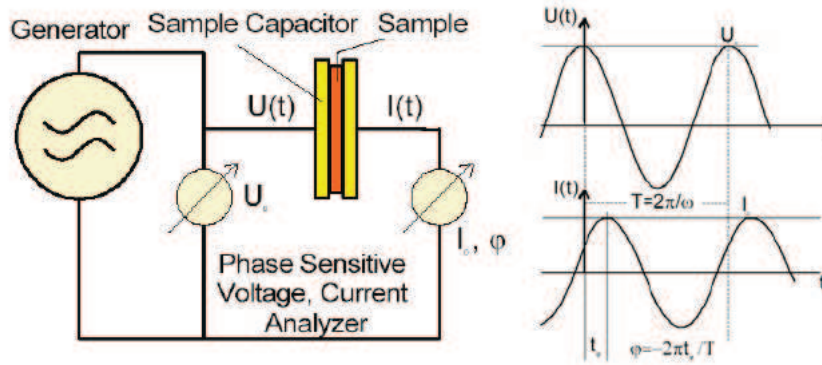


Figure 2.13 – Principe de mesure en spectroscopie diélectrique [117].

Le module d'impédance, $|Z_s|$, peut être défini comme étant le rapport des amplitudes tension/courant. Le déphasage (ω) vient compléter l'information pour donner accès aux parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe Z_s^* donnée par la relation suivante :

$$Z_s^*(\omega) = Z_s'(\omega) + iZ_s''(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} [\cos(\sigma(\omega)) + i \sin(\sigma(\omega))] \quad (2.3)$$

L'appareil utilisé est un modèle Novocontrol Alfa A. Les mesures ont été réalisées sur une gamme de températures allant de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ à $+25\text{ }^\circ\text{C}$ sous flux d'azote et pour des fréquences comprises entre 10^{-1} et 10^6 Hz sous tension alternative sinusoïdale de valeur efficace 500 mV. Avant chaque campagne de mesure, un étalonnage a été effectué afin de compenser les impédances parasites liées à la connectique (étalonnage réalisé en circuit ouvert, en court-circuit et sur charge étalon de $100\text{ }\Omega$). La régulation en température et la résolution du facteur de pertes diélectriques sont données respectivement autour de $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ et 5.10^{-5} .

La spectroscopie diélectrique permet d'obtenir des spectres diélectriques comme représentés dans le chapitre précédent (figure 1.23), permettant à partir des données expérimentales l'observation des relaxations (§ 1.3). Ces données expérimentales seront ensuite modélisées à partir d'un algorithme basé sur un modèle, phénoménologique ou issu d'une théorie physique (voir § 1.3.2). Dans cette étude l'algorithme utilisé a pour nom SADE et est détaillé dans la suite de ce manuscrit.

2.6 L'algorithme SADE

L'algorithme SADE, est une version modifiée de l'algorithme originel SIVIA (*cf* chapitre 1). Il a permis de modéliser les courbes expérimentales obtenues en spectroscopie diélectrique. Cet algorithme utilise la méthode de l'analyse par intervalles, présentée au chapitre 1, et modélise les courbes expérimentales par une somme de relaxations de Debye (équation 2.4).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j}{1 + (i\omega\tau_j)} - i \frac{\sigma_{DC}}{\omega\varepsilon_0} \quad (2.4)$$

où $\Delta\varepsilon_j$ représente l'intensité des relaxations trouvées par l'algorithme SADE et τ_j représente la position de la relaxation (comme représenté sur la figure 2.14).

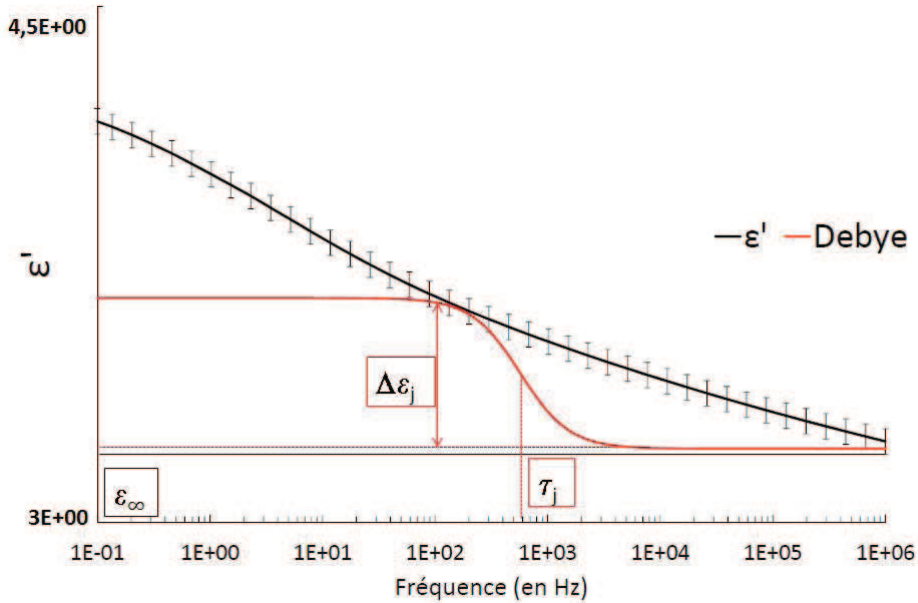


Figure 2.14 – Exemple d'une relaxation de Debye, obtenue pour un échantillon DGEBA-DETA/Al sans interphase à -50 °C, représentée sur la partie réelle et représentation de ses paramètres.

Cette approche numérique va permettre de déterminer et de garantir un nombre de relaxations minimal, leur position (donnée par le temps de relaxation τ) et leur intensité (caractérisée par le paramètre $\Delta\varepsilon$). Afin de déterminer le nombre minimal de relaxation de Debye

permettant l'ajustement du modèle des sommes de relaxations de Debye (cf. équation 2.4) aux données expérimentales, l'utilisateur doit indiquer un nombre minimal de relaxation (1 dans notre étude) et maximal de relaxation de Debye (100 dans notre étude). L'algorithme va ainsi essayer de trouver un résultat avec 1 relaxation de Debye, si il ne trouve aucune solution, il va alors tester avec deux relaxations de Debye et ainsi de suite jusqu'à trouver une solution ou rejeter le modèle si aucune solution aux données expérimentales n'est trouvée. Les calculs ont été effectués en utilisant un ordinateur HP Z400 2.8 GHz et 8Gb de RAM. Le système d'exploitation utilisé est Linux sans interface graphique.

Afin d'utiliser l'algorithme SADE, certaines données ont besoin d'être fournies en entrée : le minimum et le maximum de relaxations désirées (nous avons choisi de chercher entre 1 et 100 relaxations dans nos tests, donc l'algorithme va commencer à chercher pour 1, 2, 3...relaxations jusqu'à trouver un résultat), ainsi que le fichier texte contenant les données expérimentales (figure 2.15).

Données en entrée :

- fréquence (ω)
- parties réelle et imaginaire (ε' et ε'')
- erreurs expérimentales sur ε' et ε''
- intervalles initiaux de recherche pour chaque paramètre de sortie
- nombre minimal et maximal de relaxations de Debye

Résultats en sortie :

- temps de calcul (t)
- nombre de relaxations et leurs paramètres ($[\Delta\varepsilon_{i-}; \Delta\varepsilon_{i+}]$ et $[\tau_{i-}; \tau_{i+}]$)
- $[\varepsilon_{\infty-}; \varepsilon_{\infty+}]$
- $[\sigma_{DC-}; \sigma_{DC+}]$

Figure 2.15 – Données en entrée et en sortie pour utiliser l'algorithme Set Inversion Via Interval Analysis (SIVIA) algorithm applied to DiElectric spectroscopy algorithm (SADE).

Chacun des résultats obtenus en sortie est un intervalle.

CHAPITRE 2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Tableau 2.3 – Différentes méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse ainsi que les paramètres qui sont accessibles via ces méthodes. Présentation des paramètres qui seront retenus prioritairement car jugés pertinents pour cette étude. Les quatres notes sont commentées dans le texte.

	Méthode	Paramètres	Retenus	Non retenus
	Prise en eau	% prise en eau	✓	-
Tests destructifs	DSC	T_g	✓	-
		évaporation eau	✓ ¹	-
		Vieillissement physique ²	-	✓
	Flexion 3 points	F_{max}	✓	-
		Flèche	-	✓
Tests non-Destructifs	IRTF	épaisseur interphase	✓	-
		rapport d'intensité de bandes ³	✓	-
		ε_{∞}^4	Originalité de cette méthode	
		$\Delta\varepsilon_i$		
		τ_i		
		σ_{DC}		
	Spectroscopie diélectrique	Nbre de relaxations		
		E_a		
		τ_0		

Le tableau 2.3 présente les différentes méthodes présentées dans ce chapitre 2. Les paramètres retenus sont ceux qui présentent un intérêt pour cette étude et devraient donc nous apporter des informations importantes. Ce sont donc les paramètres que l'on retrouvera dans les chapitre 3 et/ou 4. Notons à ce propos :

¹ l'évaporation en eau ne sera pas étudiée avant le chapitre 4 (dernier chapitre traitant des différents vieillissements), car le chapitre 3 concerne l'étude des systèmes avant vieillissement et donc avant prise en eau des systèmes.

² le pic de vieillissement physique apparait sous la forme d'un pic endothermique superposé à celui de la T_g [61] (figure 1.17) ; celui-ci ne sera pas au centre de notre étude. Par contre si des variations sur son aire sont observées elles seront précisées.

³ les rapports étudiés en spectroscopie infra-rouge sont $\frac{\text{époxyde}}{\text{référence}}$, $\frac{\text{amine}}{\text{référence}}$ et les différentes bandes

CHAPITRE 2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

susceptibles d'avoir des interactions avec l'eau (liaisons hydrogènes). La position de ces bandes sera détaillée dans les parties consacrées à leur étude dans les chapitres suivants.

⁴ *le paramètre ε_∞ ne sera pas étudié.*

Maintenant que nous avons défini les différentes méthodes ainsi que les paramètres de notre étude, nous allons commencer par présenter les résultats sur l'état initial de nos systèmes et ensuite nous décrirons l'influence qu'ont pu avoir les vieillissements sur ces différents paramètres retenus.

Chapitre 3

Caractérisation de l'état initial

Sommaire

3.1	La spectroscopie diélectrique : une analyse non destructive . . .	65
3.1.1	Les différentes relaxations sous-vitreuses	68
3.1.2	Influence de la longueur entre nœuds de réticulation sur les relaxa- tions sous-vitreuses	69
3.1.3	Influence de la stœchiométrie sur les relaxations sous-vitreuses . . .	72
3.2	Caractérisation des interphases	82
3.2.1	Analyses non destructives (spectroscopie diélectrique)	82
3.2.2	Analyses destructives	91
3.3	Discussion/conclusion du chapitre 3	96

Nous caractériserons la relaxation β , qui est la relaxation observée en spectroscopie diélectrique dans nos conditions d'expérimentation (cf. § 1.3). Cette relaxation β est attribuée aux mouvements locaux des segments de chaînes (chaînes pendantes, réarrangements conformationnels, rotations ...). Cette partie présentera la caractérisation de l'état initial des systèmes qui seront étudiés pour les différents vieillissements dans le chapitre suivant, et plus particulièrement elle est focalisée sur les interphases. Cette caractérisation se fera par deux types d'analyses : (i) la spectroscopie diélectrique qui est une analyse non destructive dont l'exploitation nécessitera l'approche de modélisation et de traitement des données évoquée précédemment et (ii) les analyses non destructives (DSC, flexion trois points et spectroscopie infra-rouge).

3.1 La spectroscopie diélectrique : une analyse non destructive

Les analyses en spectroscopie diélectrique permettent d'obtenir des informations sur la dynamique moléculaire. Le but de ces analyses est la caractérisation des matériaux polymérisés avec et sans interphase. Les spectres ont été obtenus pour des isothermes allant de -100 °C à +25 °C en fonction de la fréquence. Le choix de ces températures a été guidé par les conditions des vieillissements (cf. § 2.1.3), afin d'éviter tout recuit et/ou rajeunissement du polymère étudié, nous avons décidé de travailler à des températures en deçà de leur T_g et de leur température de vieillissement "ambient".

Tous les échantillons analysés lors des expériences de spectroscopie diélectrique (qui est une analyse non destructive) ont une épaisseur de 500 μm : ce sont des échantillons sandwichs (aluminium/polymère/aluminium). Les mêmes échantillons seront ensuite utilisés pour les analyses de spectroscopie diélectrique faites au cours des différents vieillissements, comme il a été présenté dans le chapitre 2.

Les spectres diélectriques nous montrent une relaxation visible à des températures comprises entre -70 °C (aux basses fréquences) et +25 °C (aux hautes fréquences) : cette relaxation suit bien le principe d'équivalence temps-température (cf. § 1.3.1), c'est-à-dire que celle-ci est décalée vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. Afin d'avoir une étude complète de cette relaxation, nous étudierons celle-ci à diverses températures (0 °C ; -20 °C ; -50 °C et -100 °C). Un exemple de spectre diélectrique obtenu est donné sur la figure 3.1 ; les parties réelles (ϵ') et imaginaires (ϵ'') de la permittivité diélectrique sont représentées en fonction de la fréquence pour un échantillon sandwich DGEBA-DETA/Al sans interphase à -50 °C. Une seule relaxation expérimentale peut être observée pour ces conditions de polymérisation.

À partir des points expérimentaux et de leur erreur respective, la modélisation des spectres diélectrique a été effectuée selon l'équation 2.4, à l'aide de l'algorithme SADE (cf. chapitre 2). Le tableau 3.1 présente les résultats obtenus par l'algorithme SADE pour un système sandwich DGEBA-DETA/Al sans interphase à -50 °C, c'est-à-dire à partir des données présentées sur la figure 3.1. Les relaxations retrouvées par l'algorithme SADE permettent l'ajustement aux valeurs expérimentales et sont caractérisées par leur position (donnée par l'intervalle

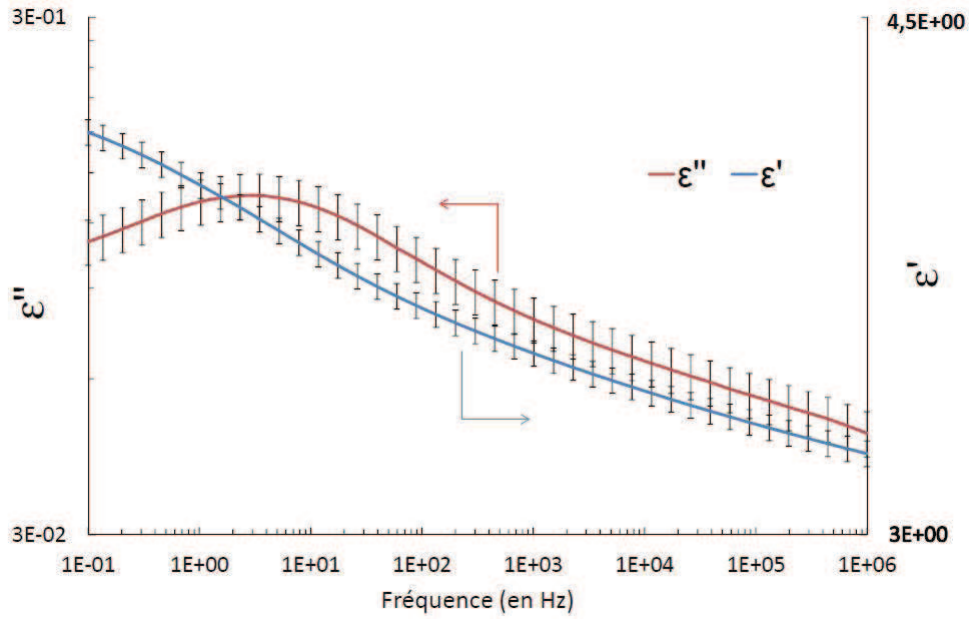


Figure 3.1 – Partie réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') du spectre diélectrique pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à -50°C .

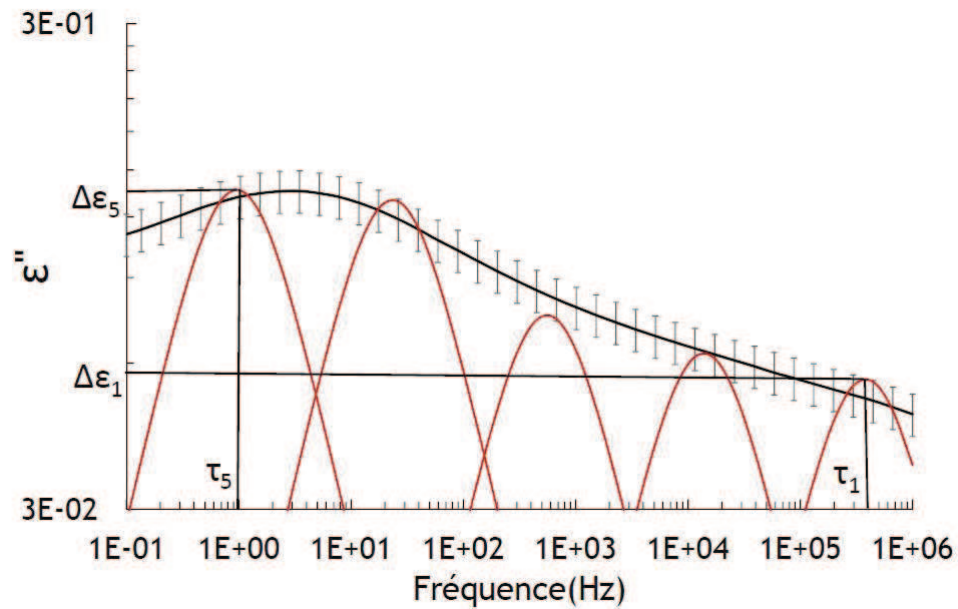


Figure 3.2 – Représentation via l'algorithme SADE de la partie imaginaire du spectre diélectrique pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à -50°C (données de base issues de la fig. 3.1).

$[\tau_{i-}; \tau_{i+}]$) et leur intensité (donnée par l'intervalle $[\Delta\varepsilon_{i-}; \Delta\varepsilon_{i+}]$). Par exemple sur le tableau 3.1 et la figure 3.2 la relaxation de Debye 1 est caractérisée par τ_1 et $\Delta\varepsilon_1$. Le modèle nous donne aussi des informations sur la conductivité σ_{DC} et la permittivité diélectrique aux très hautes fréquences $\Delta\varepsilon_\infty$. Pour cette analyse, l'algorithme SADE trouve un minimum de cinq relaxations de Debye : chacune de ces relaxations décrit un comportement relaxationnel qui est associé à un temps de relaxation τ_i unique. Dans la suite de cette étude, il semble important de différencier les relaxations expérimentales, qui pourront être relevées directement sur le tracé des spectres (par un pic sur la partie imaginaire et un changement de pente sur la partie réelle) de la permittivité diélectrique, des relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE. C'est pourquoi les termes relaxations expérimentales et relaxations de Debye seront utilisés afin d'éviter toute confusion.

Tableau 3.1 – Exemple de paramètres de l'équation 2.4 obtenus avec SADE pour un sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à -50 °C pour un temps de calcul de $t=63$ s ; données issues de la figure 3.1.

Paramètres	Intervalle
$\Delta\varepsilon_\infty$	[3,08 ; 3,22]
σ_{DC}	$[3,75.10^{-13} ; 5,70.10^{-13}]$
$\Delta\varepsilon_1$	[0,05 ; 0,15]
τ_1 (s)	$[1,28.10^{-07} ; 4,70.10^{-07}]$
$\Delta\varepsilon_2$	[0,06 ; 0,19]
τ_2 (s)	$[4,53.10^{-06} ; 1,65.10^{-05}]$
$\Delta\varepsilon_3$	[0,05 ; 0,25]
τ_3 (s)	$[0,20.10^{-04} ; 0,58.10^{-04}]$
$\Delta\varepsilon_4$	[0,18 ; 0,36]
τ_4 (s)	$[0,56.10^{-03} ; 1,49.10^{-02}]$
$\Delta\varepsilon_5$	[0,14 ; 0,23]
τ_5 (s)	[0,17 ; 0,28]

Dans le tableau 3.1, chacun des intervalles peut être considéré comme une boîte contenant au moins un point faisable. C'est pourquoi il est important de représenter l'intervalle dans son ensemble, par un vecteur d'intervalle (de dimension $[\Delta\varepsilon_{i-}; \Delta\varepsilon_{i+}]$ et $[\tau_{i-}; \tau_{i+}]$) dans lequel la solution est garantie par l'algorithme SADE. Rappelons que $\Delta\varepsilon_i$ représente l'intensité de la relaxation de Debye i , et τ_i représente sa position (équation 2.4).

Afin de bien comprendre à quoi correspondent les relaxations de Debye obtenues, la figure 3.2 correspond à une représentation simple des relaxations de Debye en prenant le centre de chaque intervalle afin de pouvoir modéliser nos données par une relaxation de Debye. Cependant cette illustration, bien que permettant une représentation simple et compréhensive du modèle, présente des limites par rapport au modèle et à la méthode d'analyse utilisés. L'une de ces limites est que nous ne pouvons représenter ces relaxations uniquement sur ε' ou ε'' , alors que l'ajustement est fait simultanément sur ε' et ε'' . Mais la principale approximation réside dans la représentation d'une relaxation de Debye basée sur uniquement un point, alors que notre résultat est un intervalle comme le montre le tableau 3.1.

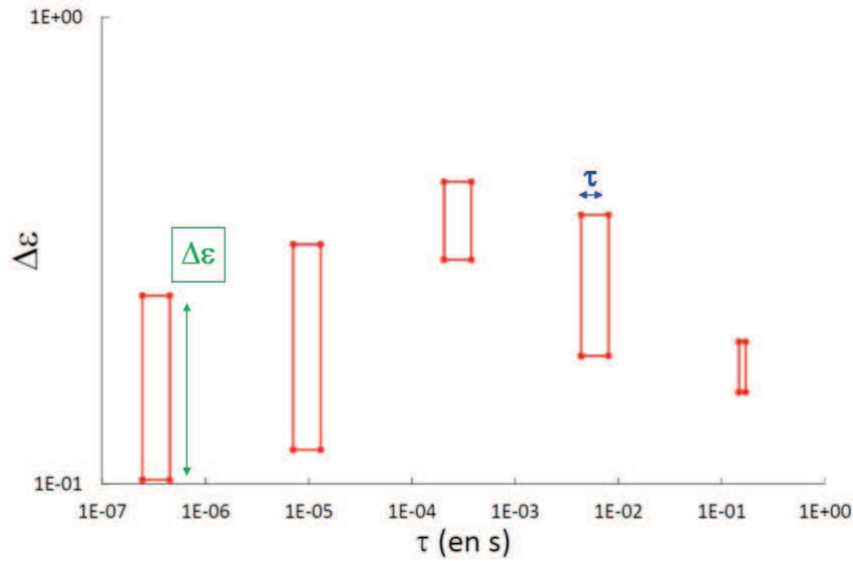


Figure 3.3 – Représentation des vecteurs d'intervalle caractérisant les relaxations de Debye suivant les paramètres $\Delta\epsilon_i$ (en ordonnée) et τ_i en abscisse).

Dans la suite de cette thèse, nous chercherons à comparer les résultats de spectroscopie diélectrique de plusieurs systèmes, modélisés par des sommes de relaxations de Debye. La figure 3.3 représente comment les relaxations de Debye seront représentées dans la suite de ce manuscrit. Chaque relaxation sera représentée par ses paramètres importants suivant l'intervalle $[\Delta\epsilon_{i-}; \Delta\epsilon_{i+}]$ représentant l'amplitude de la relaxation de Debye, et l'intervalle $[\tau_{i-}; \tau_{i+}]$ représentant la position de la relaxation de Debye.

3.1.1 Les différentes relaxations sous-vitreuses

En spectroscopie diélectrique plusieurs types de relaxations peuvent être expérimentalement mis en évidence lorsqu'un polymère est sollicité en fréquence ou en température (cf. § 1.3). Ces relaxations expérimentales sont liées à la structure moléculaire des polymères étudiés : elles apparaissent sous forme de pics sur la partie imaginaire ϵ'' des courbes diélectriques, caractérisant les pertes diélectriques du matériau.

Dans le cas de notre étude, nous avons choisi de travailler à des températures comprises entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$, c'est-à-dire dans le domaine d'existence de la relaxation β , qui apparaît à des températures comprises entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [118–120] dans le cas d'un thermodurcissable polyépoxyde formé à partir de la réaction entre une résine époxyde et une amine.

La position et l'intensité de la relaxation expérimentale β sont le plus souvent associées à la composition chimique des constituants, aux mécanismes de polymérisation et à la structure du réseau. Les groupes hydroxyéthers (ou glycéryl : $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2$), présents dans la DGEBA, sont souvent présentés comme étant liés à cette relaxation [118, 121–124]. D'autre

part certains auteurs considèrent la participation d'autres groupes, qui pourraient être les groupes diphénylpropanes, présents dans la DGEBA, et qui apporterait donc leur contribution à la relaxation β [121, 125, 126].

Il existe d'autres relaxations sous-vitreuses comme la relaxation ω (parfois appelée β'). Cette relaxation serait associée à la relaxation des groupes *p*-phénylènes [127, 128]. Le pic associé à cette relaxation apparaît pour des températures autour de 50 °C [127]. Dans notre étude nous avons étudié son commencement qui a pu être observé à 25 °C à basses fréquences.

Enfin la relaxation γ , une autre relaxation sous-vitreuse, a été observée pour des basses températures et hautes fréquences [122, 129]. Cette relaxation peut être associée à la mobilité des chaînes $(-\text{CH}_2)_n$ [130]. Ceci paraît peu probable dans notre cas, car les chaînes aliphatiques de nos systèmes ne comportent pas plus de quatre carbones [124]. Cette relaxation a aussi été associée aux groupes hydroxyles et aux groupes glycidyles [131], ou encore aux mouvements de rotation des groupements époxydes n'ayant pas réagi lors de la polymérisation [132], ce qui sera plus probable dans le cas de nos systèmes.

Afin de vérifier l'effet des groupes diphénylpropanes $(-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-)$, différents mélanges DGEBA DER 332/DGEBA DER 671 seront préparés afin de faire varier la quantité de groupes diphénylpropane présents dans le polymère réticulé. Le rapport stœchiométrique des fonctions amines (a) sur époxydes (e) ($r = \frac{a}{e}$) restera égal à 1. Les proportions DGEBA DER 332/671 choisies pour les différents mélanges sont 80%/20% et 60%/40%.

L'étude de l'effet des groupes hydroxyéthers se fera grâce à la variation du rapport stœchiométrique entre les fonctions amines et époxydes. Dans cette partie de l'étude, seule la DGEBA DER 332 sera utilisée dans la préparation des échantillons. Les différentes stœchiométries choisies pour cette étude sont $r = 0,6$; $0,7$; $1,2$ et $1,4$ (avec $r = \frac{a}{e}$: rapport des nombres de fonctions amines sur époxydes). Nous aurons aussi un échantillon dit "référence" préparé pour un rapport stœchiométrique $r = 1$, et avec 100 % de DGEBA DER 332. Tous les échantillons préparés dans cette partie de l'étude ont été polymérisés avec le cycle sans interphase (cf. § 2).

Les groupes diphénylpropanes présents le long des chaînes macromoléculaires de la DGEBA présentent une mobilité plus faible que les groupes hydroxyéthers, donc la relaxation associée aux groupes diphénylpropanes sera présente à plus haute température (ou aux basses fréquences) que celle associée aux groupes hydroxyéthers. L'étude des groupes diphénylpropanes (cf. § 3.1.2) se fera donc à la plus haute température disponible dans nos expériences (25 °C). La littérature révèle la présence de la relaxation β dans un intervalle de température compris entre -100 °C et 0 °C. Nous mènerons donc notre étude à différentes températures (0; -20; -50 et -70 °C) (cf. § 3.1.3). De plus, nous mènerons aussi une étude à -100 °C pour l'étude de la relaxation ω (cf. § 3.1.3).

3.1.2 Influence de la longueur entre nœuds de réticulation sur les relaxations sous-vitreuses

Dans cette partie nous allons exploiter les résultats obtenus pour les différents échantillons décrits précédemment (cf § 3.1.1). Dans un premier temps nous nous consacrerons à l'étude de l'effet des groupes diphénylpropanes, puis nous étudierons l'effet des groupes hydroxyéthers

sur les relaxations expérimentales visibles directement sur les spectres diélectriques (sans traitement de données).

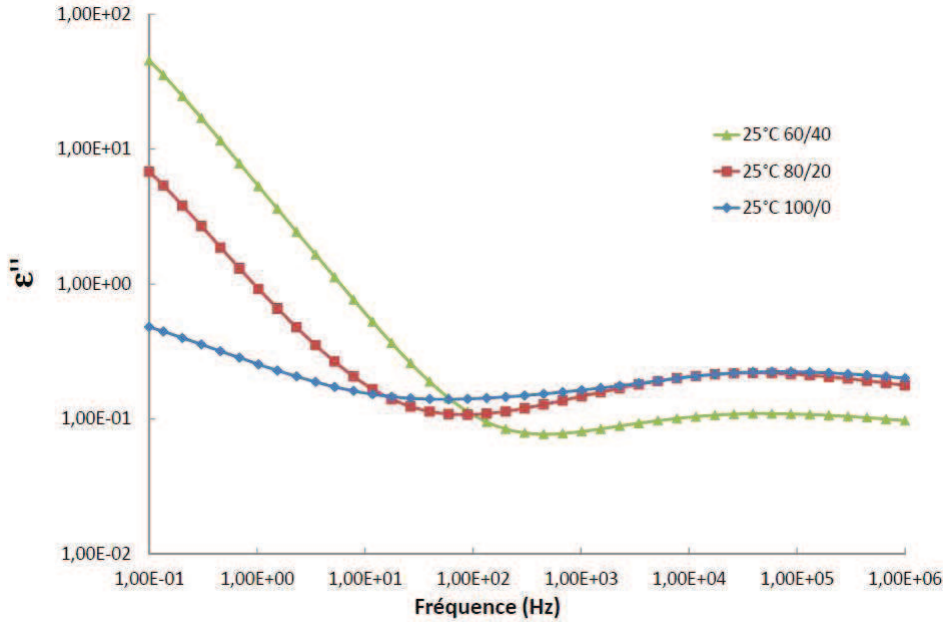


Figure 3.4 – Partie imaginaire (ϵ'') du spectre diélectrique pour un système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à 25 °C pour des mélanges DER 332/671 égaux à 100%/0% ; 80%/20% et 60%/40%.

La figure 3.4 représente la partie imaginaire de la permittivité diélectrique (ϵ''), pour les différents mélanges de DGEBA DER 332/671 à 25 °C. On observe deux phénomènes : (i) la relaxation β à haute fréquence et (ii) le commencement d'une nouvelle relaxation expérimentale aux faibles fréquences et/ou une augmentation de la conductivité σ_{DC} (marquée par la variation linéaire qui peut être observée aux basses fréquences).

Cette relaxation expérimentale gagne en intensité, la valeur maximale de ϵ'' augmente lorsque le pourcentage de DGEBA DER 671 dans le mélange augmente. La présence en plus grand nombre de groupes diphénylpropanes, c'est-à-dire l'augmentation de la masse entre les nœuds de réticulation, a une influence sur cette relaxation expérimentale. Le principal problème à ce stade est de décorréler la conductivité σ_{DC} de l'intensité d'une nouvelle relaxation. La modélisation utilisée par l'algorithme SADE devrait être capable de nous apporter des réponses à ce problème.

Ces résultats ont donc ensuite été analysés avec l'algorithme SADE afin de savoir si cette augmentation est liée à une augmentation de l'intensité $\Delta\epsilon$ et/ou de la conductivité σ_{DC} . En effet, l'algorithme permet d'ajuster les paramètres de l'équation 2.4 en utilisant à la fois la partie réelle ϵ' et la partie imaginaire ϵ'' , permettant de décorréler la conductivité d'une relaxation.

La figure 3.5 présente les paramètres τ et $\Delta\epsilon$ de chaque relaxation de Debye et la figure 3.6 représente la conductivité retrouvée par l'algorithme. On remarque une différence

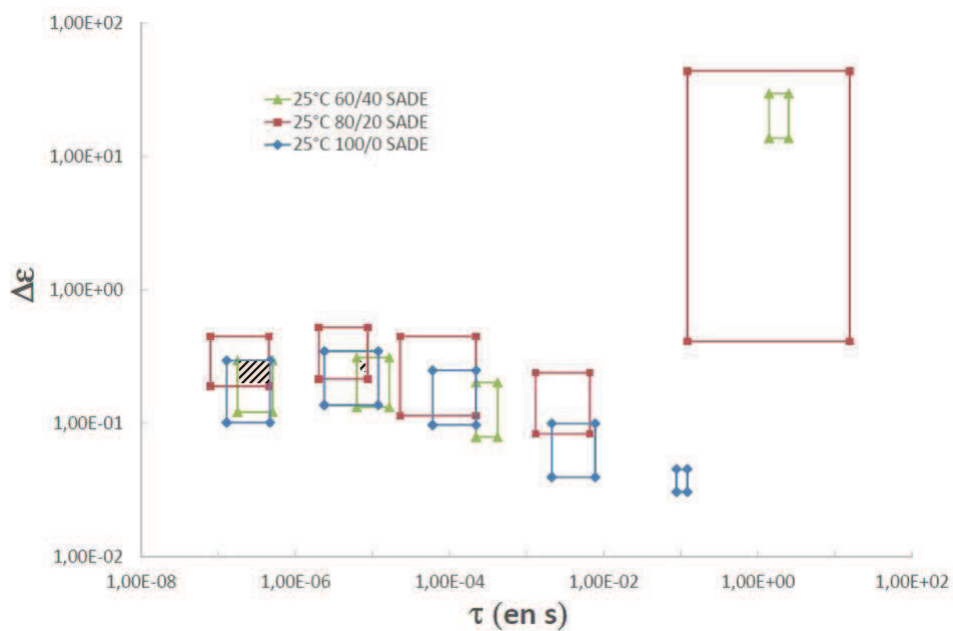


Figure 3.5 – Vecteurs d'intervalles représentant les paramètres τ et $\Delta\epsilon$ de chaque relaxation de Debye pour les mélanges égaux à 60%/40% ; 80%/20% et 100%/0% de DGEBA-DETA DER 332/671 à 25 °C, données issues de la figure 3.4.

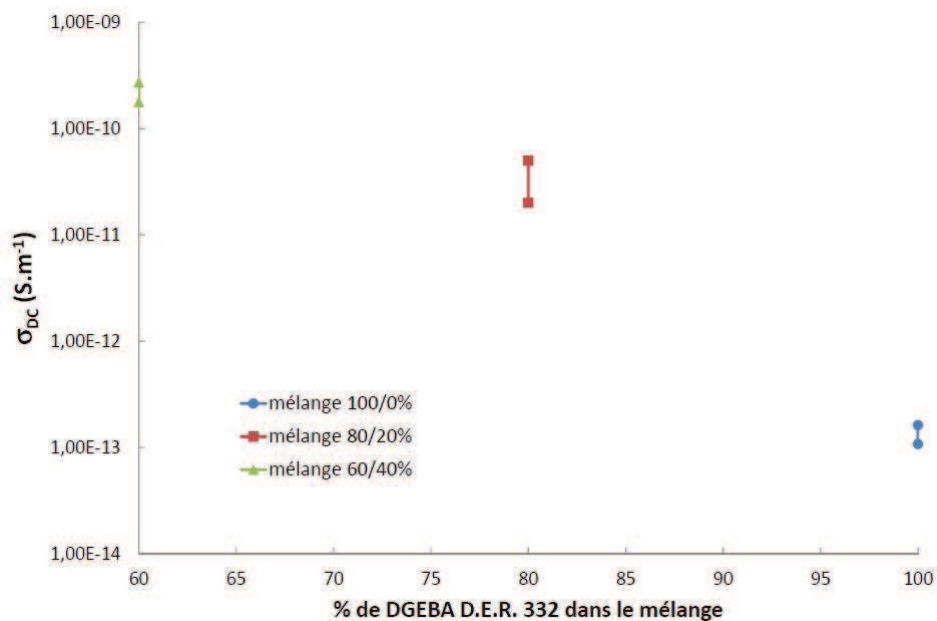


Figure 3.6 – Conductivité pour les mélanges DGEBA DER 332/671 - DETA ; 60/40 ; 80/20 et 100/0, polymérisés sans interphase et pour une stoechiométrie, $r = 1$ à 25 °C.

dans le nombre minimal de relaxation de Debye nécessaire à l'ajustement des données expérimentales : pour des mélanges 80%/20% et 100%/0%, cinq relaxations de Debye avec des temps de relaxations semblables sont nécessaires, alors que pour un mélange 60%/40%, quatre relaxations de Debye sont retrouvées. Les trois relaxations de Debye associées à la relaxation expérimentale ω (aux plus faibles temps de relaxations) présentent toutes des paramètres τ_i et $\Delta\varepsilon_i$ communs (zones hachurées sur la figure 3.5). L'étude de la relaxation de Debye située aux hauts temps de relaxations (correspondant aux basses fréquences pour les données expérimentales) montre que l'ajout de DGEBA DER 671 entraîne une augmentation de l'intensité, $\Delta\varepsilon$, de cette relaxation de Debye (figure 3.5). L'augmentation de la proportion de diphenylpropane, *i.e.* augmentation de DGEBA DER 671, entraîne aussi une augmentation de la conductivité σ_{DC} , comme reporté sur la figure 3.6. Cette augmentation de la conductivité peut être liée à l'augmentation du volume libre en raison de l'augmentation de la distance entre nœuds de réticulation ayant pour conséquence une augmentation du volume libre dans le réseau (c'est-à-dire lorsque le pourcentage de DGEBA DER 671 augmente) [133, 134].

Afin de vérifier que l'algorithme était bien capable de garantir la part de conductivité et de relaxation dans la partie basse fréquence de la figure 3.5, nous avons choisi de contraindre l'algorithme SADE à rechercher des relaxations de Debye avec comme paramètre d'entrée un intervalle pour σ_{DC} du même ordre de grandeur que celui obtenu pour les autres mélanges, c'est-à-dire une conductivité quasi nulle. L'algorithme n'a pas réussi à converger vers un résultat. Le rejet du modèle est un des avantages de cet algorithme : nous sommes donc certains qu'à basse fréquence et à cette température nous avons à la fois une augmentation de la conductivité σ_{DC} et de l'intensité de la relaxation expérimentale présente aux basses fréquences et hautes températures.

3.1.3 Influence de la stœchiométrie sur les relaxations sous-vitreuses

Nous allons voir maintenant l'effet des groupes hydroxyéthers sur la relaxation β et le début de la relaxation γ qui sera présente sous certaines conditions. La figure 3.7 montre l'angle de perte ($\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$) pour les échantillons préparés aux différents rapports stœchiométriques. La relaxation expérimentale montre une augmentation de l'intensité ($\tan \delta$) avec l'augmentation du rapport stœchiométrique pour les sous stœchiométries, jusqu'à une stœchiométrie $r = 1$. Cette augmentation de l'amplitude de $\tan \delta$ peut provenir de l'augmentation de la coopération spatiale des mouvements des groupes hydroxyéthers dans les zones plus fortement réticulées. La formation des groupes hydroxyéthers, avec l'augmentation de la réticulation, requiert le réarrangement des groupes voisins pour accueillir ces changements conformationnels. Ce réarrangement spatial augmente avec la densité de réticulation entraînant ainsi à un amortissement plus fort. Ces résultats sont en accord avec ce qui a pu être observé dans la littérature en mécanique dynamique [19, 118, 120].

Pour des rapports stœchiométriques supérieurs à 1, aucune variation significative n'a été observée. En effet pour une stœchiométrie $r = 1$ toutes les fonctions époxydes et amines ont réagi ensemble afin de créer les groupes hydroxyéthers. Par conséquent, lorsque le nombre de fonctions amines augmente (par exemple lorsque que l'on se place en sur-stœchiométrie), plus aucun groupe hydroxyéther ne peut se former, car les fonctions époxydes ont déjà toutes

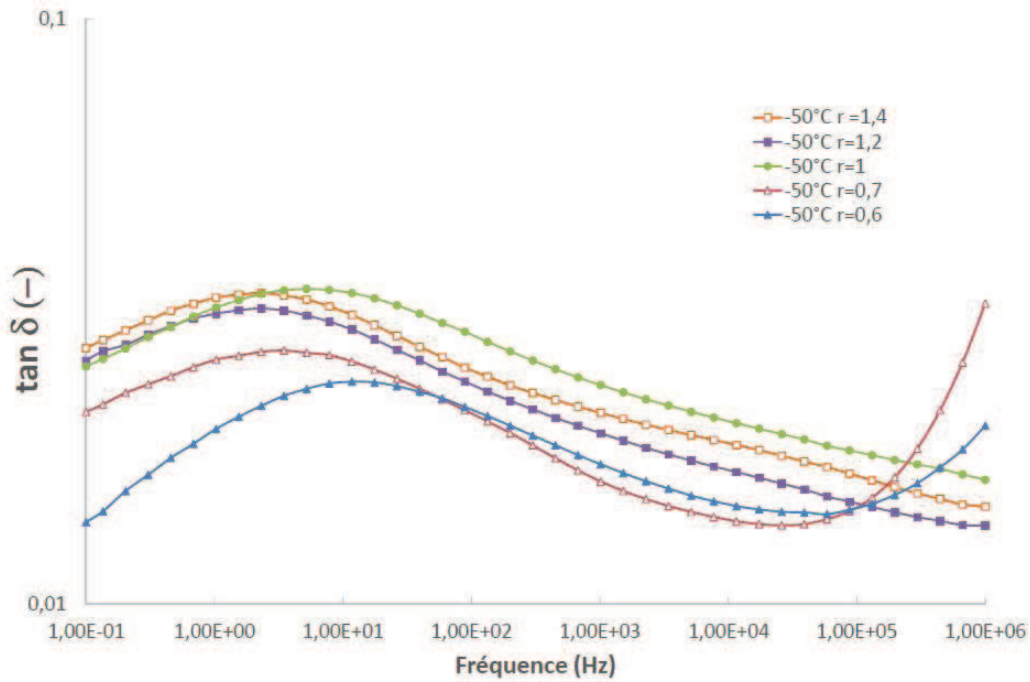


Figure 3.7 – Angle de perte $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ du spectre diélectrique pour un système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour différentes stœchiométries.

réagi avec les fonctions amines ; il y a donc un surplus de fonctions amines qui n'entraîne aucune incidence sur le comportement de la relaxation β , conformément à la bibliographie. Ceci confirme l'influence des groupes hydroxyéthers sur la relaxation expérimentale β .

Sur cette figure 3.7, nous remarquons aussi le début d'une nouvelle relaxation aux hautes fréquences pour les échantillons présentant des rapports stœchiométriques faibles ($r < 1$) : cette relaxation correspondant à la relaxation γ et son étude sera détaillée plus tard dans cette thèse.

Afin de confirmer les résultats ci-dessus, les courbes expérimentales (figure 3.7) ont été traitées à l'aide de l'algorithme SADE. La figure 3.8(a) représente les résultats, obtenus par l'algorithme SADE pour des stœchiométries inférieures à 1 ($r < 1$). Les résultats obtenus montrent un minimum de cinq relaxations de Debye, possédant des temps de relaxation τ identiques. L'analyse de l'intensité $\Delta\epsilon$ retrouvée montre que la tendance suit celle retrouvée par les données expérimentales avec $\Delta\epsilon$ qui augmente avec le rapport stœchiométrique. L'analyse des vecteurs d'intervalles montre une dissociation de ces vecteurs entre $r = 1$ et $r < 1$ à tous les temps de relaxation. Aux bas temps de relaxation cette différence provient des résultats observés précédemment pour l'étude de la relaxation β (c'est-à-dire en raison de l'augmentation du nombre de groupes hydroxyéthers et donc à un réarrangement spatial au voisinage de ces groupes), et aux hauts temps de relaxations, cette différence correspond à la nouvelle relaxation observée aux hautes fréquences sur les courbes expérimentales.

La figure 3.8(b) représente les résultats obtenus par l'algorithme SADE pour les stœchiométries $r = 1 ; 1,2$ et $1,4$. Nous obtenons toujours cinq relaxations de Debye possédant des

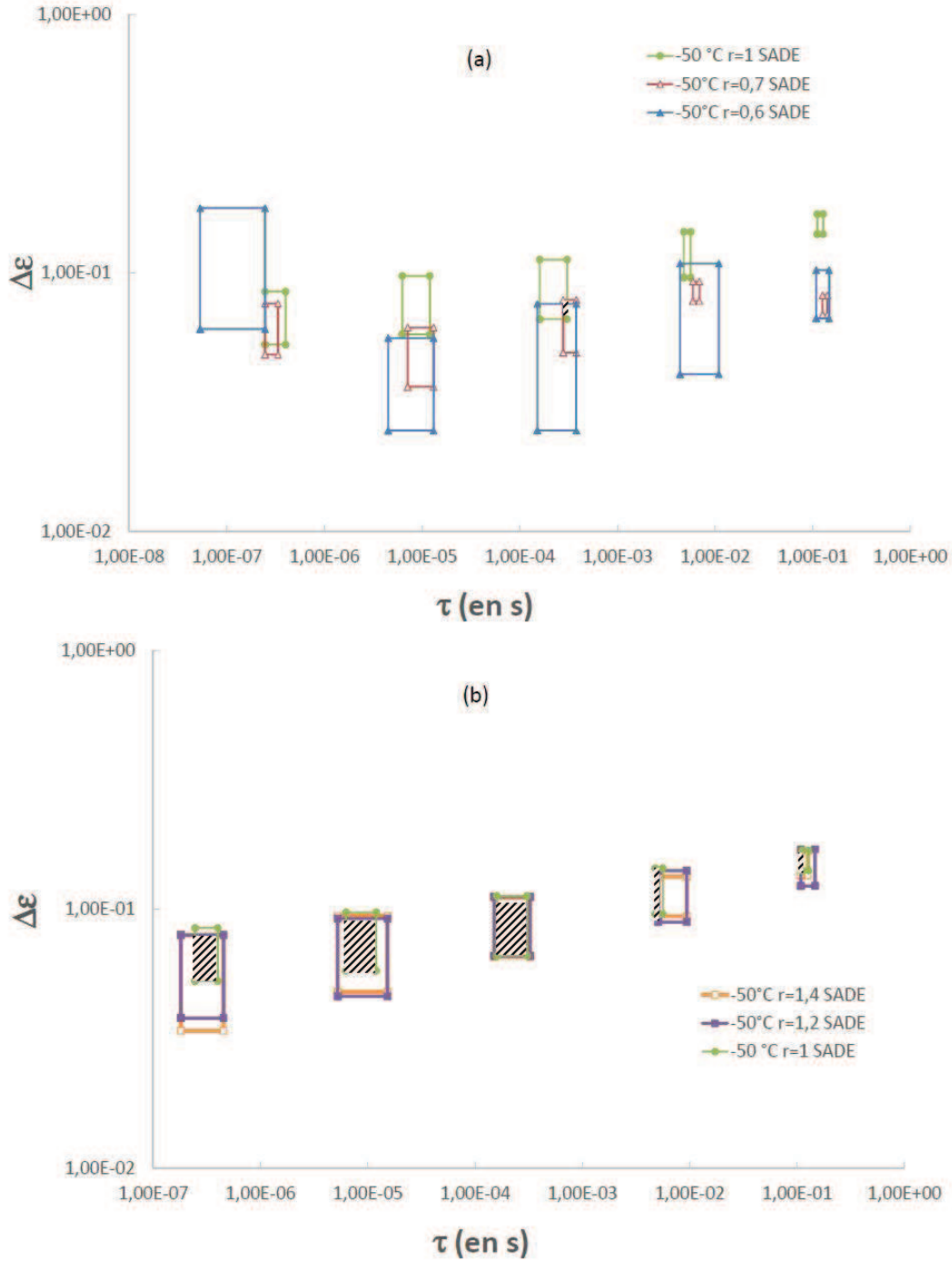


Figure 3.8 – Représentation des vecteurs d'intervalles ($[\tau_{i-1}; \tau_{i+1}]$ et $[\Delta\epsilon_{i-1}; \Delta\epsilon_{i+1}]$) pour les différentes stœchiométries, basses stœchiométries (a) et hautes stœchiométries (b), à -50 °C. Résultats obtenus à partir des données de la figure 3.7.

temps de relaxation identiques, ainsi que des $\Delta\epsilon$ identiques montrant ainsi que lorsque $r > 1$ la réaction ne peut plus créer de groupes hydroxyéthers et que le surplus de fonctions amines apporté ne va pas influencer la relaxation β . Ici la modélisation confirme bien que les faibles différences vues sur la figure 3.7 ne sont pas significatives (voir parties hachurées sur la figure 3.8(b)).

Sur les résultats obtenus nous avons fait remarquer la présence d'une nouvelle relaxation expérimentale située aux hautes fréquences sur la figure 3.7. Afin d'étudier cette nouvelle relaxation, nous présentons le spectre diélectrique à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (plus basse température étudiée). À cette température la relaxation étudiée, présente aux hautes fréquences, correspond à la relaxation γ . Ces résultats ont été obtenus dans le cas de sous-stœchiométries et donc avec un excès de fonctions époxydes, correspondant à notre étude. L'augmentation de l'intensité de la relaxation γ peut donc être attribuée à la présence de fonctions époxydes n'ayant pas pu réagir avec des fonctions amines, ce qui explique que pour une stœchiométrie $r = 1$, nous avons la disparition de cette relaxation expérimentale.

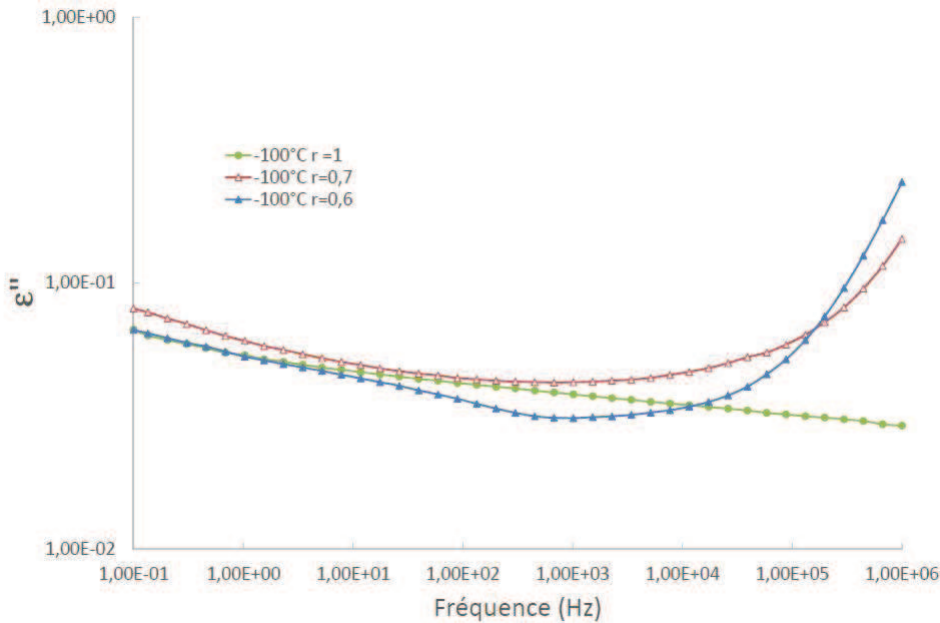


Figure 3.9 – Partie imaginaire (ϵ'') du spectre diélectrique pour un système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour différentes stœchiométries, $r = \frac{a}{e}$.

Les figures 3.9 et 3.10 représentent les spectres diélectriques des systèmes sandwichs DGEBA-DETA/Al pour différentes stœchiométries ($r = 0,6$; $0,7$; 1) à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La figure 3.9 représente la partie imaginaire de la permittivité diélectrique alors que la figure 3.10 représente les relaxations de Debye obtenues avec l'algorithme SADE. Sur la figure 3.9, la courbe de stœchiométrie $r = 1$ ne présente aucune relaxation expérimentale apparente à cette température, contrairement aux plus faibles stœchiométries qui montrent le début d'une relaxation aux hautes fréquences. Sur la figure 3.10, les relaxations de Debye obtenues pour les stœchiométries $r = 0,6$ et $r = 0,7$ présentent une relaxation de Debye plus intense (aux bas temps de

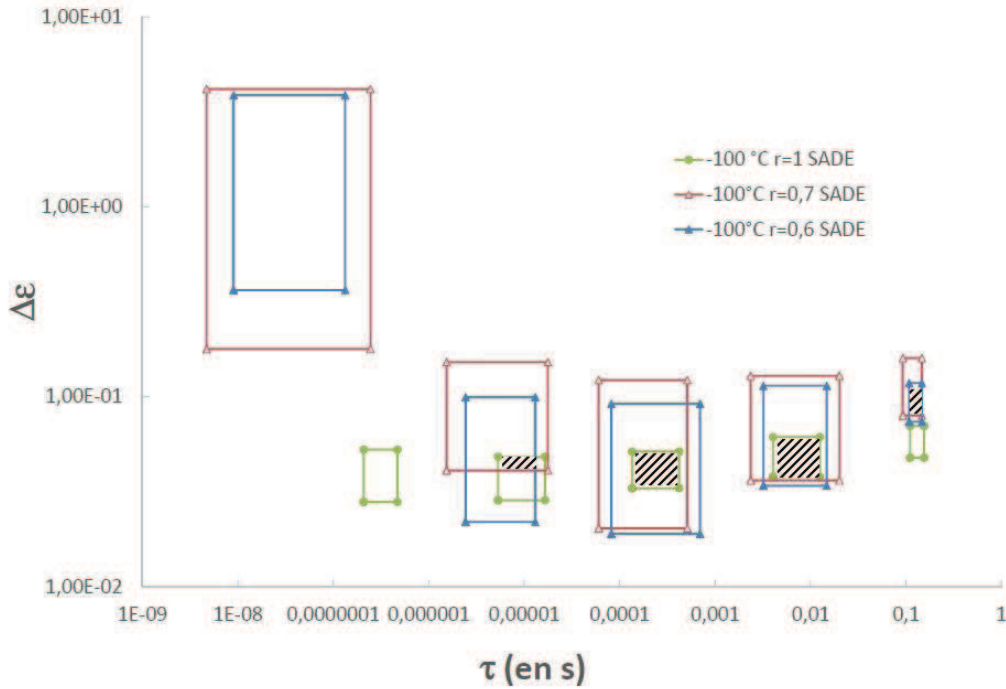


Figure 3.10 – Vecteurs d'intervalles représentant les paramètres $[\tau_{i-1}; \tau_{i+1}]$ et $[\Delta\varepsilon_{i-1}; \Delta\varepsilon_{i+1}]$ pour les stœchiométries $r = 0,6; 0,7$ et 1 de DGEBA-DETA à -100 °C, données issues de la figure 3.9.

relaxations donc aux hautes fréquences) correspondant à la relaxation expérimentale identifiée comme étant la relaxation γ .

Sur les précédents résultats, nous avons pu observer que les relaxations de Debye les plus intenses ($\Delta\varepsilon$ maximal) semblaient vérifier l'équivalence temps-température. Afin d'établir si cette relaxation la plus intense vérifie la loi d'Arrhénus (équation 1.3), les temps de relaxation (τ) de la relaxation de Debye la plus intense vont être reportés en fonction de l'inverse de la température. Les résultats obtenus par l'algorithme étant sous forme d'intervalle ($[\Delta\varepsilon_{i-}; \Delta\varepsilon_{i+}]$ et $[\tau_{i-}; \tau_{i+}]$) nous commencerons par vérifier si la borne inférieure, la moyenne de l'intervalle et la borne supérieure présentent un comportement de type Arrhénus lorsque $\ln(\tau_i)$ est tracé en fonction de $\frac{1000}{T}$, et ainsi vérifier si leur comportement est semblable ou différent.

Cette étude du comportement d'Arrhénus portait sur la relaxation de Debye la plus intense (relaxation Référence) qui a été comparée avec les deux relaxations autour de cette relaxation maximale (Ref+1 pour la relaxation se trouvant aux temps de relaxations τ_i plus grands et Ref-1 pour celle se trouvant aux temps de relaxation plus faibles). Les courbes d'Arrhénus sont symétriques et la courbe d'Arrhénus représentant la relaxation la plus intense se retrouve encadrée par les courbes représentant les relaxations encadrant la relaxation la plus intense.

La figure 3.11 représente les relaxations de Debye (Ref-1/Ref/Ref+1) qui ont été utilisées pour l'étude d'Arrhénus. Le tracé des Arrhénus est représenté sur la figure 3.12. Les données

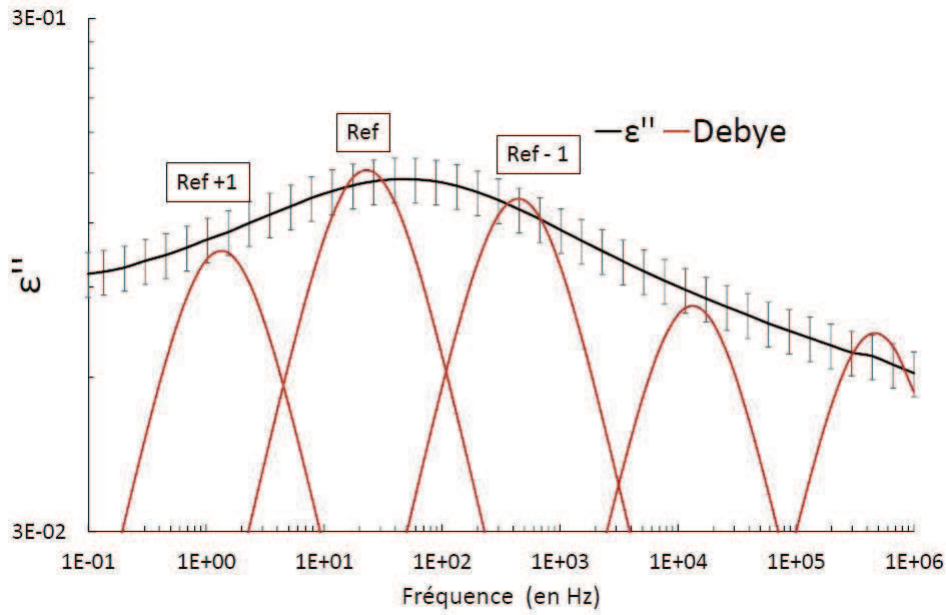


Figure 3.11 – Relaxations de Debye trouvées par l'algorithme SADE pour la partie imaginaire du spectre diélectrique pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à -30 °C. Ref indique la relaxation de Debye la plus intense, Ref+1 fait référence à la relaxation de Debye aux temps de relaxation plus grands (fréquence plus faible) et Ref-1 à la relaxation de Debye aux temps de relaxation plus faibles.

présentent une dépendance de $\ln(\tau)$ en fonction de l'inverse de la température, comme dans la relation d'Arrhénus (cf. § 1.3.1) : notre modèle permet donc d'utiliser la théorie d'Arrhénus.

Tableau 3.2 – Paramètres d'Arrhénus, E_a et τ_0 , obtenus pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium avec 100 % DGEBA DER 332 et $r = 1$, polymérisé sans interphase, obtenus pour la relaxation de Debye la plus intense (relaxation dite "référence") ainsi que le minimum et le maximum de ses bornes d'intervalles (borne min/borne max), ainsi que pour les deux relaxations l'encadrant (Ref+1/Ref-1).

Relaxation	E_a (eV)	τ_0 (s)
Ref	0,73	$2,54 \cdot 10^{-18}$
Borne min	0,77	$1,86 \cdot 10^{-19}$
Borne max	0,68	$3,47 \cdot 10^{-17}$
Ref+1	0,64	$2,73 \cdot 10^{-15}$
Ref-1	0,80	$4,71 \cdot 10^{-21}$

Les valeurs des paramètres d'Arrhénus obtenus à partir des données de la figure 3.12, ainsi que les résultats pour la relaxation la plus intense (relaxation référence) et les bornes de ses intervalles ont été reportés dans le tableau 3.2.

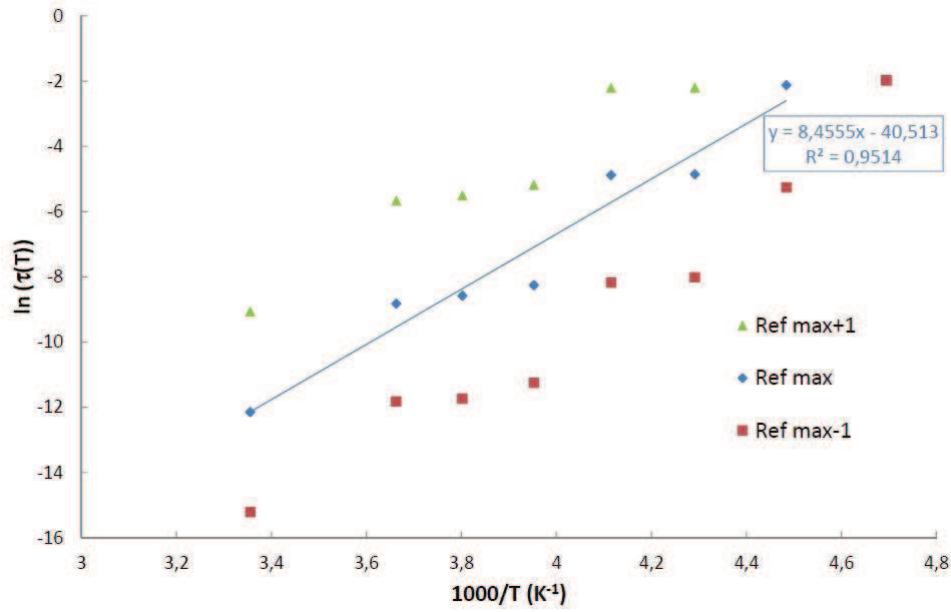


Figure 3.12 – Comportement des temps de relaxation pour un système DGEBA-DETA/aluminium pour l'échantillon référence pour la relaxation la plus intense (♦) et les deux relaxations autour de celle-ci (■) relaxation de Debye à des temps de relaxation plus faibles et (▲) relaxation de Debye à des temps de relaxation plus grands).

On remarque que, bien que variant faiblement, l'énergie d'activation augmente quand le temps de relaxation τ diminue montrant ainsi une diminution de la mobilité moléculaire, en accord avec la littérature [135]. Le facteur pré-exponentiel montre une variation de deux décades entre la borne maximale et la borne minimale et celui-ci suit le comportement des temps de relaxations τ ($\tau_{bornemin} < \tau_{moyenne} < \tau_{bornemax}$). Pour les résultats obtenus sur les deux autres relaxations, on remarque qu'une augmentation des temps de relaxation τ ($\tau_{Refmax+1} > \tau_{Ref} > \tau_{Refmax-1}$) entraîne une diminution de la mobilité moléculaire (car E_a diminue). Le facteur pré-exponentiel montre une importante variation (six décades) entre les relaxations de Debye et il suit le comportement des temps de relaxations τ .

Les valeurs des paramètres d'Arrhénius pour les échantillons à différentes stœchiométries ont été reportées dans le tableau 3.3.

On remarquera que les valeurs trouvées pour la loi d'Arrhénius révèlent des τ_0 faibles. Pour un τ_0 compris entre 10^{-25} s et 10^{-18} s, des processus de relaxation de segments de dipôle peuvent être associés à ces valeurs [136]. Nos valeurs de τ_0 se situent dans cet intervalle : elles peuvent donc être associées à l'effet vilebrequin du segment hydroxyéther obtenu après réaction entre une fonction époxyde et une fonction amine.

Il a été démontré dans la littérature que lorsque le rapport stœchiométrique diminue, le facteur pré-exponentiel τ_0 décroît [118]. Le facteur pré-exponentiel τ_0 est lié à l'encombrement stérique et donc au nombre de sites accessibles à l'entité mobile. Donc lorsque la densité de réticulation va augmenter, ceci va entraîner une diminution de l'entropie d'activation et ainsi

CHAPITRE 3. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT INITIAL

Tableau 3.3 – Paramètres d'Arrhénius, E_a et τ_0 , obtenus pour les différents systèmes sandwichs DGEBA-DETA/aluminium définis par le rapport de stœchiométrie r ($r = \frac{a}{e}$).

DGEBA	r	relaxation	E_a (eV)	τ_0 (s)
DER 332 : 100%	1	Ref-1	$0,80 \pm 0,08$	$4,71.10^{-21}$
		Ref	$0,73 \pm 0,08$	$2,73.10^{-18}$
		Ref+1	$0,64 \pm 0,07$	$2,73.10^{-15}$
DER 332/671 : 60%/40%	1	Ref-1	$0,7 \pm 0,2$	$1,76.10^{-19}$
		Ref	$0,67 \pm 0,06$	$3,2.10^{-17}$
		Ref+1	$0,66 \pm 0,07$	$2,64.10^{-16}$
DER 332/671 : 80%/20%	1	Ref-1	$1,0 \pm 0,1$	$7,75.10^{-25}$
		Ref	$0,96 \pm 0,09$	$1,7.10^{-23}$
		Ref+1	$0,96 \pm 0,07$	$3,46.10^{-23}$
DER 332	0,6	Ref-1	$0,99 \pm 0,09$	$4,85.10^{-23}$
		Ref	$0,94 \pm 0,08$	$3,6.10^{-23}$
		Ref+1	$0,87 \pm 0,09$	$1,45.10^{-22}$
DER 332	0,7	Ref-1	$0,77 \pm 0,09$	$9,54.10^{-19}$
		Ref	$0,78 \pm 0,07$	$2,7.10^{-20}$
		Ref+1	$0,68 \pm 0,08$	$2,16.10^{-19}$
DER 332	1,2	Ref-1	$1,0 \pm 0,1$	$3,29.10^{-23}$
		Ref	$0,72 \pm 0,09$	$1,8.10^{-18}$
		Ref+1	$0,79 \pm 0,05$	$1,52.10^{-18}$
DER 332	1,4	Ref-1	$0,9 \pm 0,1$	$2,33.10^{-24}$
		Ref	$0,70 \pm 0,09$	$8,4.10^{-18}$
		Ref+1	$0,65 \pm 0,07$	$1,03.10^{-15}$

donc de la mobilité moléculaire (cf équation 1.6). C'est ce qu'on peut observer dans notre cas même si la valeur obtenue pour un $r = 0,7$ est proche de celle obtenue pour un $r = 1$.

On remarque aussi une diminution de l'énergie d'activation quand r croît, traduisant ainsi une diminution des barrières de potentiel avec la réticulation. Cette diminution peut être attribuée à la disparition d'un certain nombre de liaisons inter- ou intra-segments [135]. Les valeurs en sur-stœchiométrie montrent une énergie d'activation dont la tendance semble l'amener vers la diminution mais cette diminution reste faible.

L'étude de l'influence de la modification du réseau DGEBA-DETA sur les modes de relaxation sous-vitreux β et γ , révèle une influence de la structure du réseau sur leur comportement [121,127,132]. Ceci est montré par la figure 3.13, qui représente un bilan des différentes relaxations sous-vitreuses qui ont pu être étudiées (ω , β et γ) ainsi que les différents groupements chimiques qui leur sont associés. Nous avons donc la courbe maîtresse dessinée sur la figure 3.13 avec 25 °C comme température de référence (courbe rouge). Les autres courbes sont issues du même système mais à des températures différentes (-50 °C courbe en vert et -100 °C courbe en bleu) afin de pouvoir représenter les différentes relaxations sous-vitreuses.

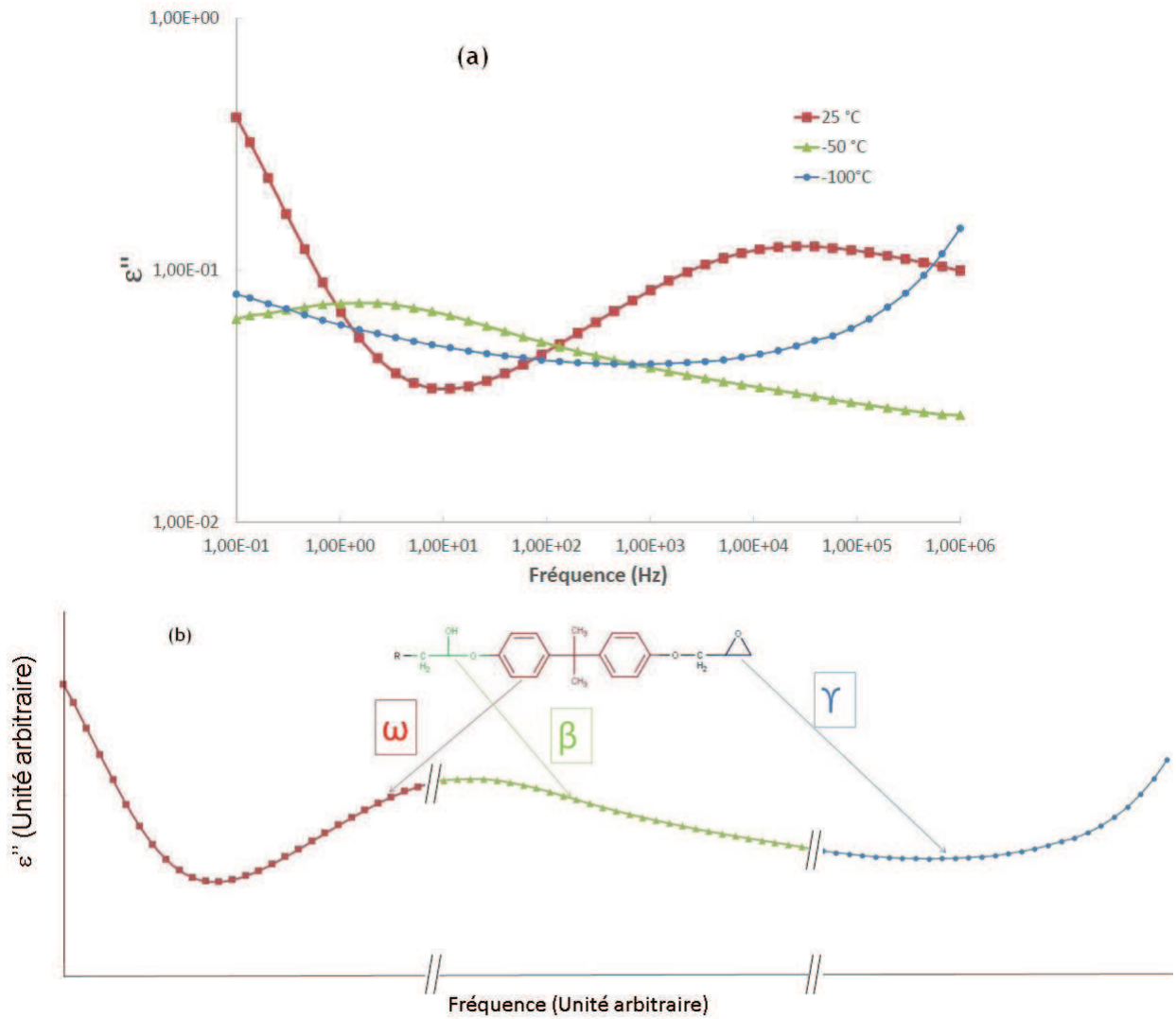


Figure 3.13 – Courbes expérimentales (a) et courbe (b) représentant la partie imaginaire du spectre diélectrique pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase montrant le groupe chimique dominant chaque relaxation sous-vitreuse.

La relaxation γ attribuée à des mouvements très localisés montre une sensibilité à la stœchiométrie du réseau [132]. Aux faibles stœchiométries, donc en surplus de fonctions époxydes, cette relaxation montre une sensibilité à la présence de groupements époxydes par une modification marquée de son amplitude liée aux mouvements de rotation des groupements époxyde. Cette modification disparaît lorsque les fonctions époxydes ont totalement réagi avec les fonctions amines.

Le mode de relaxation β du système DGEBA-DETA a été le plus étudié dans cette partie. Nous avons vu qu'il était dépendant de deux groupes chimiques : les groupes diphénylpropanes [121, 125, 126] et hydroxyéthers [19, 118]. L'effet de ces groupes diphénylpropanes sur

la relaxation expérimentale qui leur est associée (relaxation ω , apparaissant aux plus hautes températures, 25 °C, et aux basses fréquences, 10^{-1} Hz) a pu être observé lors des expériences faites sur les mélanges DGEBA DER 332/671. L'ajout de DGEBA DER 671 va entraîner une augmentation de l'intensité de cette relaxation ainsi que de la conductivité σ_{DC} [133, 134]. L'autre relaxation associée aux groupes hydroxyéthers (relaxation β), est visible pour des températures comprises entre 0 et -60 °C. Cette relaxation β provient de l'effet vilebrequin des groupes hydroxyéthers créés lors de la réaction entre une fonction amine et une fonction époxyde. L'augmentation de l'intensité de la relaxation β avec l'augmentation du rapport stœchiométrique peut s'expliquer par le rôle des groupements époxydes en excès dans le polymère [19, 118, 120]. Ces groupements époxydes vont provoquer un phénomène d'antiplastification sur la relaxation β , et donc entraîner une diminution de la mobilité des segments associés à celle-ci [135].

3.2 Caractérisation des interphases

3.2.1 Analyses non destructives (spectroscopie diélectrique)

Nous avons vu que pour des échantillons DGEBA-DETA/Al, polymérisés sans interphase pour une stoechiométrie $r = 1$, l'algorithme SADE modélisait les courbes expérimentales avec un minimum de cinq relaxations de Debye (cf § 3.1). Dans cette partie nous allons voir si la spectroscopie diélectrique nous permet de détecter la présence d'une interphase dans nos échantillons en comparant les intervalles des paramètres τ_i et $\Delta\varepsilon_i$ des relaxations de Debye pour les échantillons avec et sans interphase, pour les deux systèmes DGEBA-amine/Al.

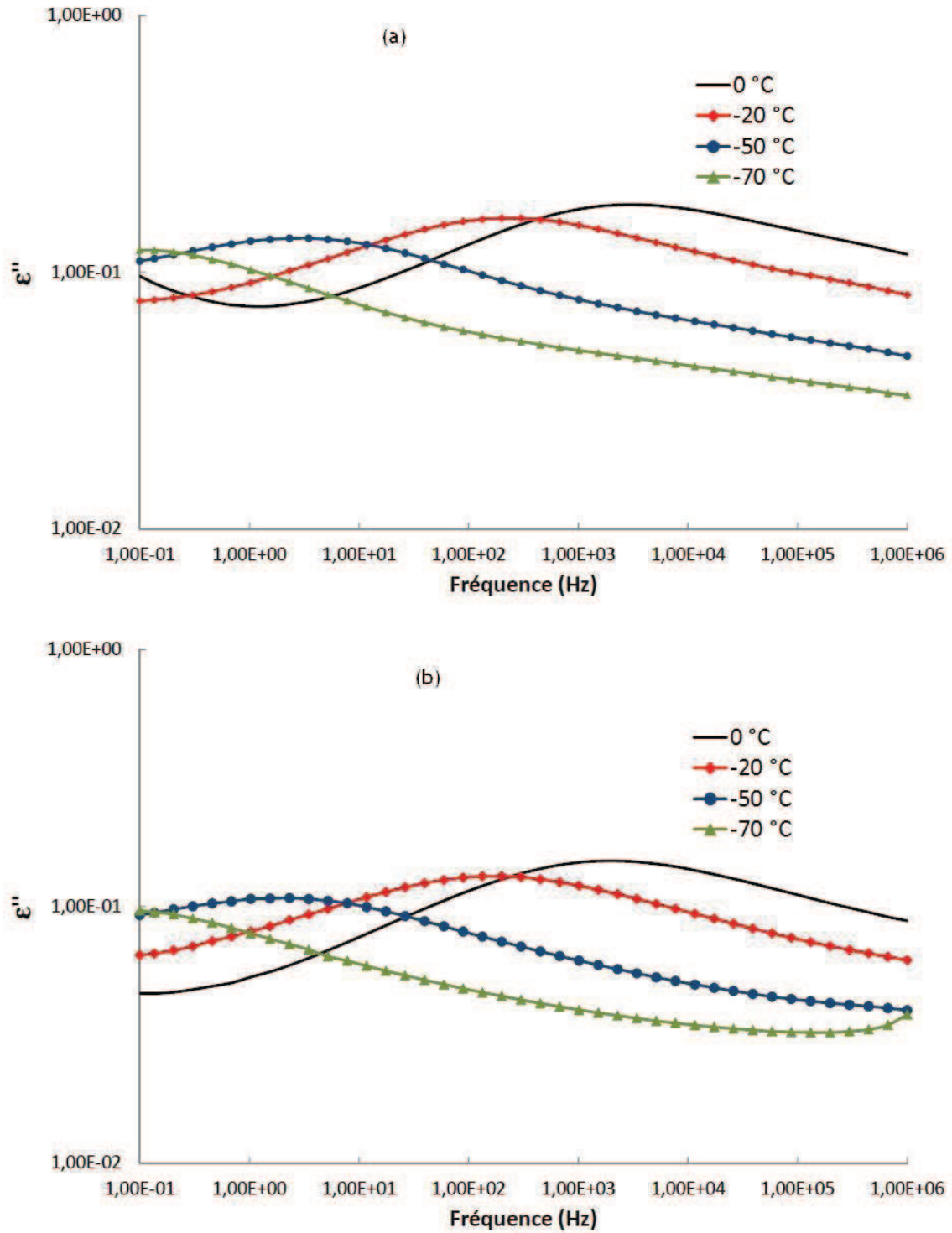


Figure 3.14 – Partie imaginaire (ϵ'') du spectre diélectrique pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase (a) et avec interphase (b) à différentes températures notées dans l'encart.

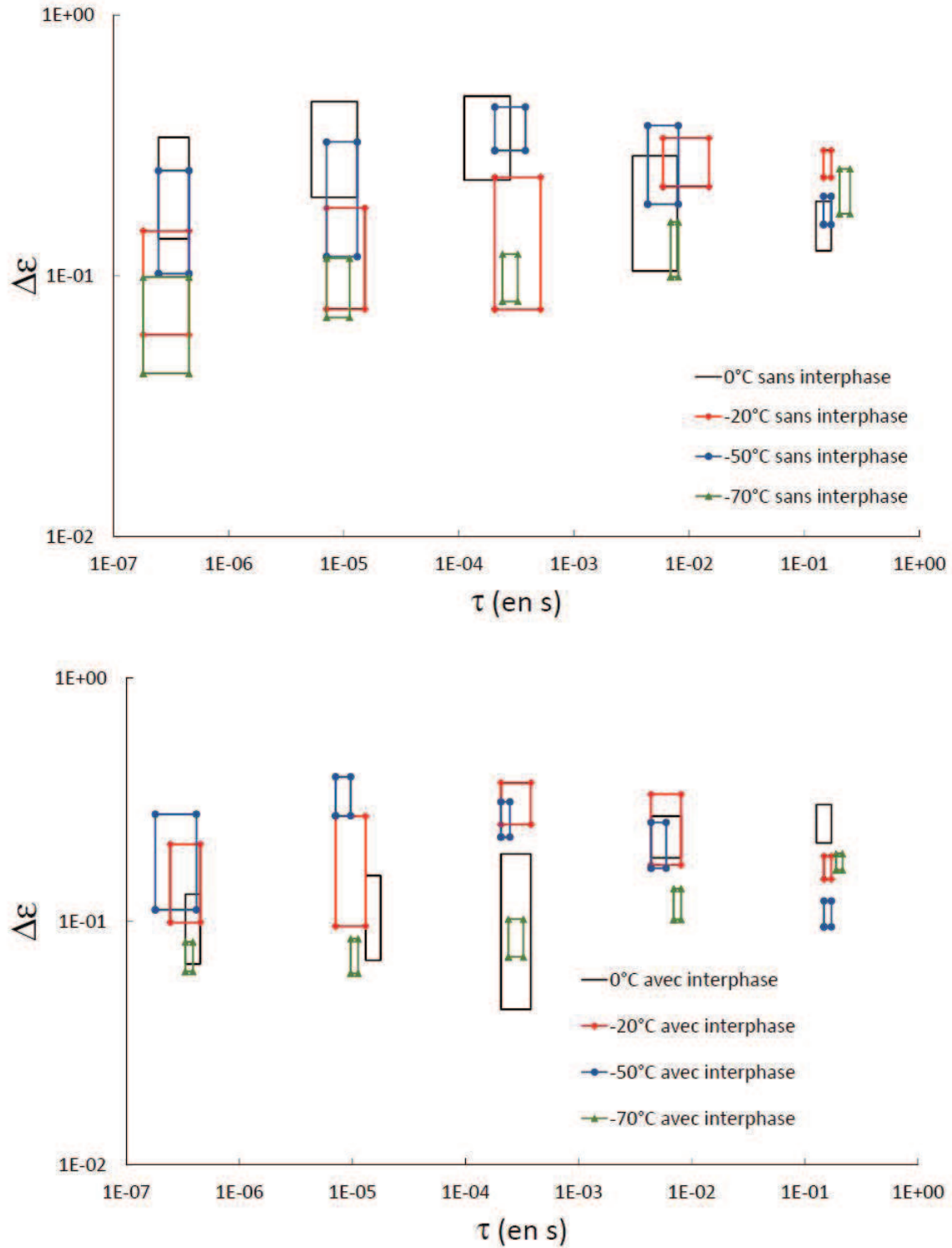


Figure 3.15 – Vecteurs d'intervalles associés aux relaxations de Debye pour un système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase (a) et avec interphase (b) pour différentes températures notées dans l'encart (correspond aux données de la figure 3.15).

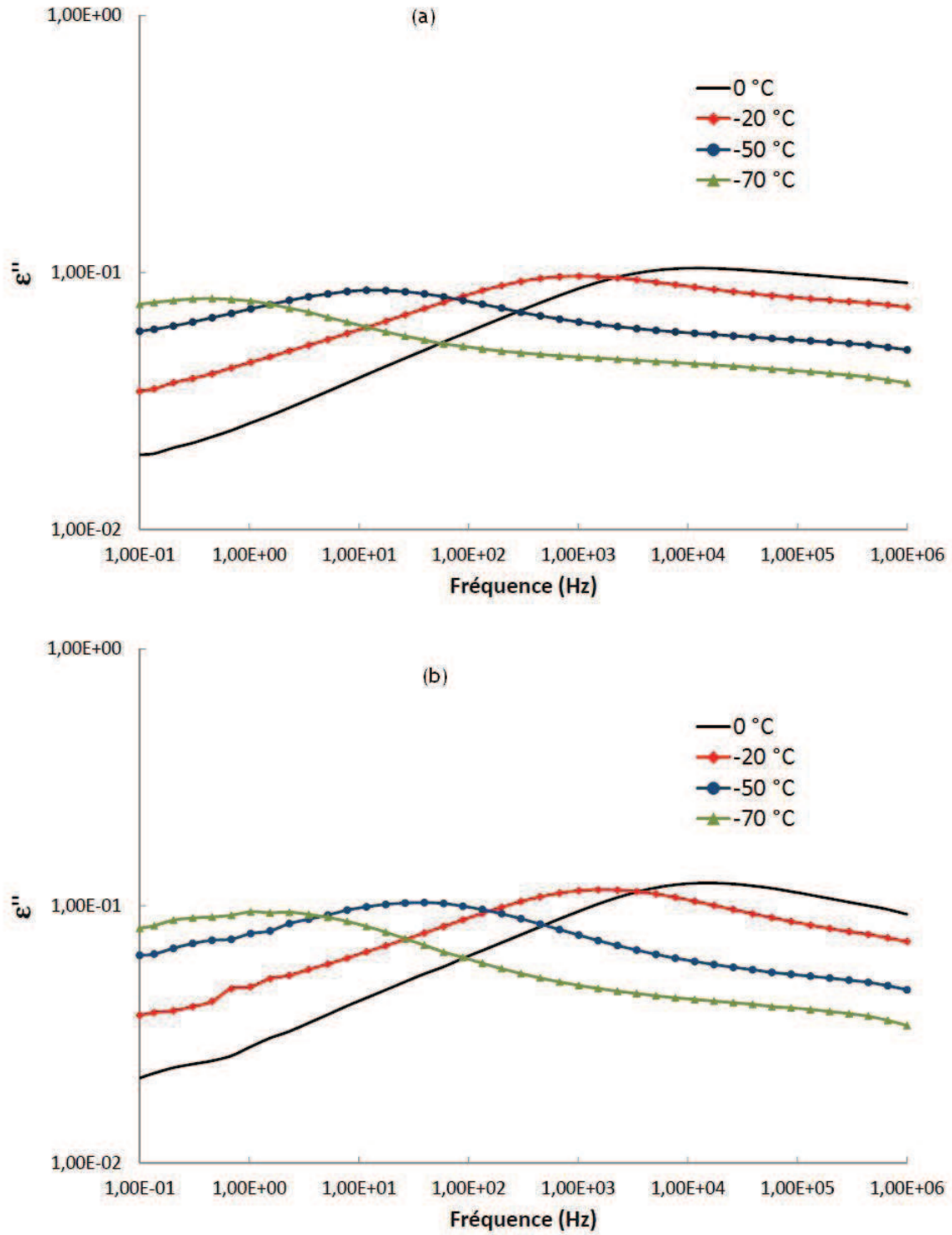


Figure 3.16 – Partie imaginaire (ε'') du spectre diélectrique pour un système sandwich DGEBA-IPDA/aluminium sans interphase (a) et avec interphase (b) à différentes températures notées dans l'encart.

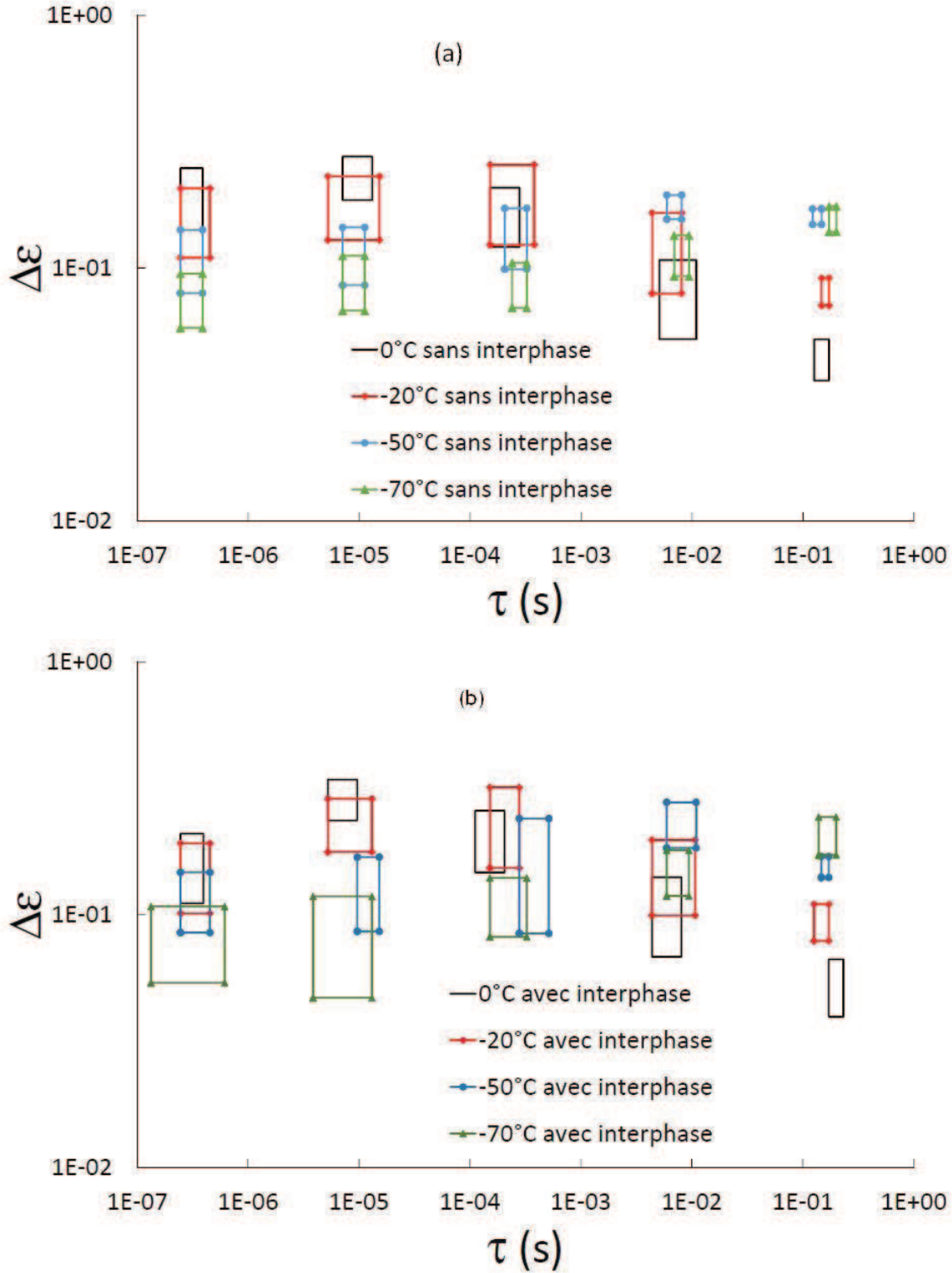


Figure 3.17 – Vecteurs d'intervalles représentant les paramètres $[\tau_{i-1}; \tau_{i+1}]$ et $[\Delta\epsilon_{i-1}; \Delta\epsilon_{i+1}]$ associés aux relaxations de Debye pour un système DGEBA-IPDA/aluminium sans interphase (a) et avec interphase (b) pour diverses températures notées dans l'encart (correspond aux données de la figure 3.16).

Les figures 3.14 et 3.15 montrent la partie imaginaire de la permittivité diélectrique pour des systèmes DGEBA-DETA/Al avec et sans interphase (figure 3.14) et les vecteurs d'intervalles pour chaque relaxation de Debye dans le cas des échantillons avec ou sans interphase pour différentes températures (figure 3.15). On observe que l'équivalence temps-température est respectée sur les courbes expérimentales avec le déplacement de la relaxation vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. Le même phénomène est observé avec la relaxation de Debye la plus intense qui se déplace vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. Ces résultats montrent que les cinq vecteurs d'intervalles associés aux relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme, aux différentes températures, présentent des temps de relaxation, τ , fixes pour les mêmes relaxations de Debye. Ce phénomène a été observé pour tous les échantillons.

Les figures 3.16 et 3.17 montrent la partie imaginaire de la permittivité diélectrique pour des systèmes DGEBA-IPDA/Al avec et sans interphase (figure 3.16) et les vecteurs d'intervalles pour chaque relaxation de Debye dans le cas des échantillons avec ou sans interphase pour différentes températures (figure 3.17). Comme précédemment nous observons toujours l'équivalence temps-température que ce soit sur les spectres expérimentaux ou sur les vecteurs d'intervalles représentant les relaxations de Debye. Nous remarquons que nous avons aussi des temps de relaxation (τ) fixes quels que soient la température et le type de polymérisation. Sur les deux figures 3.15 et 3.17, on remarque que la relaxation la plus intense se déplace vers les basses fréquences quand la température diminue ; elle suit donc l'équivalence temps-température.

Après avoir comparé les données obtenues à différentes températures (0, -20, -50 et -70 °C) pour les échantillons ayant subi le même type de polymérisation (avec ou sans interphase), nous allons comparer maintenant les mesures obtenues en spectroscopie diélectrique entre un échantillon polymérisé avec et sans interphase. Nous ne représenterons que les températures à 0 °C et à -50 °C afin de ne pas surcharger les figures.

La figure 3.18 représente la caractérisation en spectroscopie diélectrique d'échantillons sandwich DGEBA-DETA/Al polymérisés avec et sans interphase pour différentes températures : sur la figure 3.18(a) les vecteurs d'intervalles des $\Delta\epsilon$ et τ de chaque relaxation de Debye sont représentés tandis que sur la figure 3.18(b) la partie imaginaire de la permittivité diélectrique est représentée. La comparaison des vecteurs d'intervalles entre les échantillons avec et sans interphase pour la DGEBA-DETA montre des temps de relaxations fixes et des vecteurs d'intervalles qui se recoupent pour les mêmes températures, excepté pour le vecteur d'intervalle ayant le temps de relaxation le plus élevé (correspondant donc aux faibles fréquences sur la figure 3.18(b) et donc proche de la relaxation γ). Le vecteur d'intervalle, aux plus hauts temps de relaxation d'un échantillon avec interphase pour un système sandwich DGEBA-DETA/Al présente un $\Delta\epsilon$ plus faible comparé à celui obtenu pour le même système polymérisé sans interphase (*i.e.* les boîtes correspondant aux échantillons DGEBA-DETA/Al avec et sans interphase à 0 °C sont disjointes). Cette différence s'explique le commencement de la relaxation expérimentale γ sur la figure 3.18(b) pour les échantillons sans interphase, ce qui se traduit par une différence entre les deux vecteurs d'intervalles. Donc sur un système avec interphase la relaxation γ peut être soit décalée soit atténuée jusqu'à devenir inexistante. Notons que cette remarque était valable pour le spectre expérimental (figure 3.18(b)), mais si

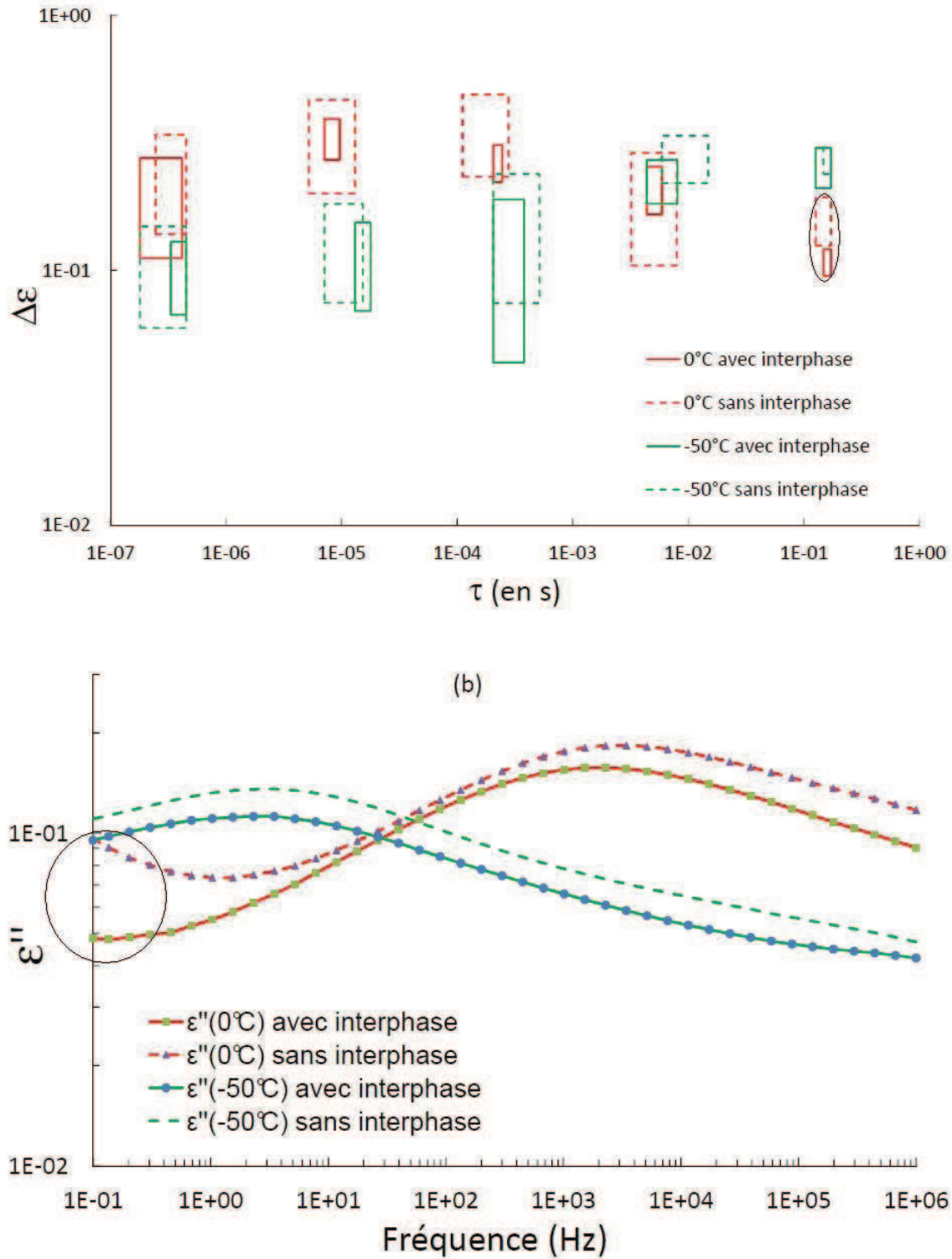


Figure 3.18 – Comparaison des Vecteurs d'intervalles (a) et des spectres diélectriques obtenus expérimentalement (b) pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium : l'ellipse note la différence observée entre un échantillon avec et sans interphase à 0°C .

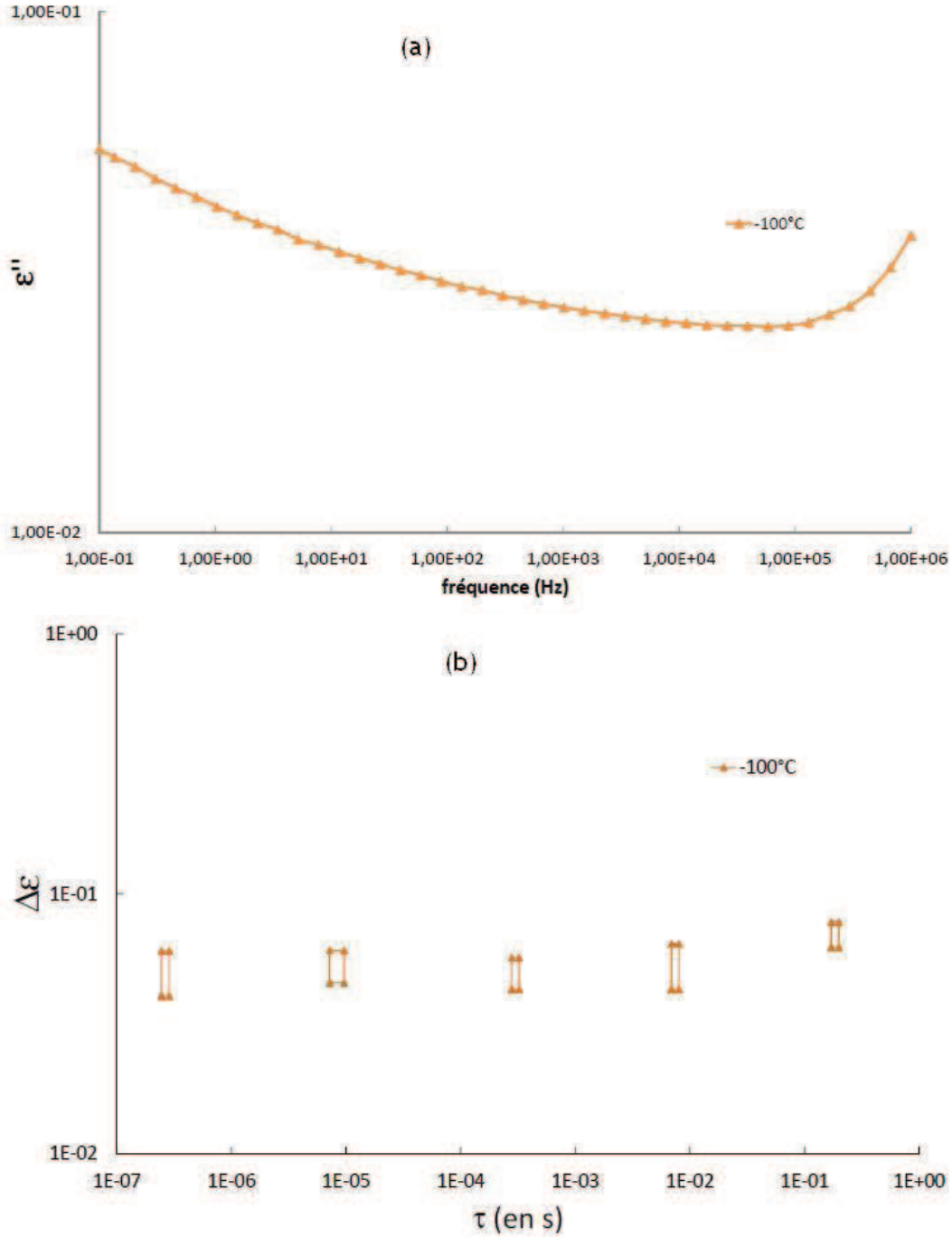


Figure 3.19 – Partie imaginaire de la permittivité diélectrique pour un échantillon sandwich DGEBA-DETA/aluminium avec interphase à -100 °C (a) et vecteurs d'intervalles permettant de modéliser les données expérimentales (b).

la différence des spectres était notable à "l'oeil", elle était difficilement détectable de manière automatique et autonome (ce qui était le cas des données après traitement mathématique figure 3.18(a)).

Il a été démontré dans de précédentes études [8] que l'interphase DGEBA-DETA/Al pouvait se caractériser par la présence de fonctions époxydes n'ayant pas réagi avec les fonctions amines (lorsque l'on se place à une stoechiométrie $r = 1$). On devrait donc s'attendre à retrouver un début de relaxation γ attribuée aux groupements époxydes n'ayant pas réagi lors de la polymérisation [132] (cf. § 3.1.1). Nous allons donc vérifier la présence de cette relaxation expérimentale aux hautes fréquences sur les spectres à faible température pour les systèmes DGEBA-DETA/Al avec interphase (donc en excès de fonctions époxydes). Si on étudie la figure 3.19 qui représente les données obtenues pour la partie imaginaire d'un spectre diélectrique à -100 °C pour un système DGEBA-DETA/Al polymérisé avec interphase (a) ainsi que les vecteurs d'intervalles correspondant à la modélisation de ces données (b), on peut remarquer le début de cette relaxation γ (aux hautes fréquences à -100 °C) qui peut être associée aux groupements époxydes n'ayant pas réagi lors de la polymérisation.

Les résultats obtenus pour les différents paramètres, énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel τ_0 sont reportés dans le tableau 3.4. Si on compare les résultats obtenus dans le tableau 3.4, nous constatons que l'énergie d'activation E_a , est semblable pour les systèmes DGEBA-DETA/Al polymérisés avec ou sans interphase (la différence est faible dans le cas des systèmes DGEBA-IPDA/Al). La formation d'une interphase dans les systèmes DGEBA-DETA/Al va avoir pour conséquence la non réaction entre certaines fonctions amines et fonctions époxydes, et donc une présence plus faible de groupes hydroxyéthers. De plus, nous avons vu précédemment (cf § 3.1.3) que l'énergie d'activation va augmenter quand r diminuait, nous devrions donc nous attendre à ce que l'énergie d'activation d'un système avec interphase soit plus grande que pour un système sans interphase. Cependant certaines études ont révélé qu'à partir d'un certain seuil de stoechiométrie ($r > 0,85$) l'influence des groupes époxydes résiduels restait négligeable [135] ; il se pourrait donc que nous soyons dans cette limite et que l'influence des groupes époxydes ne soit pas visible sur la relaxation β . Nous avons vu précédemment que l'interphase avait une influence sur la relaxation ω et sur la relaxation γ .

Tableau 3.4 – Paramètres d'Arrhénius de la relaxation β , E_a et τ_0 , obtenus pour les systèmes sandwich DGEBA-DETA/aluminium et DGEBA-IPDA/aluminium avec et sans interphase.

	Type de polymérisation	τ_0 (en s)	E_a (en eV)
DGEBA-DETA	sans interphase	$2,7.10^{-18}$	$0,73 \pm 0,08$
	avec interphase	$1,6.10^{-21}$	$0,74 \pm 0,07$
DGEBA-IPDA	sans interphase	$3,6.10^{-20}$	$0,77 \pm 0,07$
	avec interphase	$2,8.10^{-18}$	$0,72 \pm 0,08$

Nous avons aussi pu observer la présence de la relaxation γ , pour les stœchiométries à 0,6 et 0,7 sans interphase, et pour les systèmes à une stœchiométrie égale à 1 avec interphase (et donc présentant un surplus "naturel" de fonctions époxydes). Cependant on remarque que son intensité reste bien plus faible dans le cas des systèmes $r = 1$ avec interphase que pour les faibles stœchiométries ($r = 0,6$, les stœchiométries plus faibles n'ont pas été étudiées) : on rappelle que cette relaxation γ est associée aux groupes époxydes n'ayant pas réagi durant la polymérisation [132].

Les valeurs de τ_0 sont toujours comprises entre 10^{-25} s et 10^{-18} s, ce qui rejoint les résultats retrouvés dans le paragraphe 3.1.2. Pour un système DGEBA-DETA/Al le τ_0 d'un système sans interphase est plus grand que celui d'un système avec interphase. Le phénomène inverse peut être observé dans le cas des systèmes DGEBA-IPDA. Cette différence peut provenir du fait que lors de la formation d'une interphase avec l'IPDA, nous avons la formation de cristaux qui n'ont pas été observés pour les interphases formées par la DETA (cf. 1.1.3.3)

3.2.2 Analyses destructives

Cette partie présentera les résultats obtenus par les tests destructifs d'analyse thermique, de flexion trois points et de spectroscopie infra-rouge visant à caractériser l'état initial d'échantillons DGEBA-DETA/Al et DGEBA-IPDA/Al, polymérisés avec ou sans interphase. La flexion 3 points permettra de déterminer l'adhérence métal/polymère, la DSC donnera la température de transition vitreuse (T_g) à l'état initial de nos échantillons et la spectroscopie infra-rouge devrait nous permettre d'avoir des informations sur l'épaisseur de cette interphase lorsqu'elle a été formée, ainsi que sur sa composition chimique.

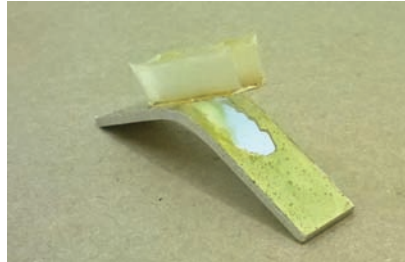


Figure 3.20 – Rupture obtenue après un test de flexion trois points.

La figure 3.20 représente un échantillon après un test de flexion trois points. Cette éprouvette présente une rupture adhésive, ce qui signifie que c'est bien l'adhérence entre le substrat métallique et le polymère qui est mesurée. Cette rupture adhésive a été observée sur tous les tests effectués au cours de cette étude.

Le tableau 3.5 présente un récapitulatif des différentes mesures (T_g , force maximale à la rupture représentant l'adhérence, mesurée en flexion trois points. . .) obtenues pour des échantillons avec revêtement ou raidisseur d'époxyde-amine et polymérisés avec ou sans interphase (cf. chapitre 2).

Tableau 3.5 – L'état initial pour les différents systèmes DGEBA-amine/aluminium.

Échantillons	Interphase	T_g (°C)	Épaisseur du film (en μm)	F_{maxfilm} (N)	$F_{\text{maxraidisseurseul}}$ (N)
DGEBA-DETA	non	120	310	102 ± 30	96 ± 30
	oui	70	210	65 ± 20	64 ± 20
DGEBA-IPDA	non	170	130	138 ± 45	104 ± 45
	oui	130	150	92 ± 10	68 ± 17

Dans le tableau 3.5, nous remarquons que la force maximale à la rupture relevée en flexion trois points montre un comportement des échantillons DGEBA-DETA/Al, avec raidisseur seul ou avec revêtement, semblable. Par contre, la différence devient significative pour le système DGEBA-IPDA/Al. Les échantillons présentant une interphase possèdent une adhérence plus faible que les échantillons polymérisés sans interphase, pour les deux systèmes étudiés. La comparaison entre les deux amines montrent que les systèmes DGEBA-IPDA ont une adhérence plus élevée, sur un substrat aluminium 1050, que les systèmes DGEBA-DETA.

Les résultats obtenus en DSC, relevés sur le tableau 3.5, présentent également une diminution de la T_g lorsque les échantillons ont été polymérisés avec interphase (-50 °C dans le cas des poly-époxydes DGEBA-DETA par rapport aux échantillons sans interphase et -40 °C dans le cas des poly-époxydes DGEBA-IPDA). Les résultats sont en accord avec les valeurs retrouvées dans la littérature [2, 3, 8].

Cette diminution de T_g trouve son explication dans la formation de complexes organométalliques : ici l'amine est mise en contact avec une surface d'aluminium. La DETA est une triamine : celle-ci possède donc trois doublets non liants lui permettant de former un complexe avec un ion métallique. Les revêtements DGEBA-DETA polymérisés à basse température vont favoriser la formation d'organométalliques DETA-Al et donc d'une interphase [2, 8]. Dans le cas de l'IPDA, celle-ci peut former des complexes organométalliques qui peuvent cristalliser ou non. Nous aurons donc un mélange d'IPDA pure et de complexes organométalliques cristallisés et non-cristallisés. Seuls l'IPDA pure et les complexes organométalliques non cristallisés peuvent réagir avec une fonction époxyde [8]. L'utilisation de la spectroscopie infra-rouge devrait nous permettre de vérifier qu'une interphase DGEBA-DETA/Al va se caractériser par une présence plus importante de fonctions époxydes, alors qu'une interphase DGEBA-IPDA/Al sera caractérisée par un surplus de fonction amine comme cela a été démontré dans de précédentes études [8].

La spectroscopie infra-rouge permet de caractériser la composition chimique des systèmes possédant ou non une interphase (nous travaillerons dans le proche infra-rouge). Nous allons donc utiliser cette technique dans le but de vérifier les mécanismes décrits précédemment. Nous avons choisi de travailler dans le proche infra-rouge car les bandes que nous souhaitons étudier se trouvent confondues avec d'autres bandes dans le moyen infra-rouge. Afin de pouvoir faire cette caractérisation il est important de connaître les positions des bandes des groupes chimiques que nous cherchons à retrouver dans nos interphases.

Poisson [137] a étudié ces systèmes suivant une bande de référence (4623 cm^{-1}) correspondant à la combinaison de $\text{C}=\text{C}$ (1625 cm^{-1}) et $-\text{CH}$ aromatique (3050 cm^{-1}), une bande des fonctions époxydes (4530 cm^{-1}) qui est également une bande de combinaison de $-\text{CH}_2$ (1640 cm^{-1}), provenant du groupement époxyde, et du $-\text{CH}$ aromatique (3050 cm^{-1}), et une bande de fonction amine (6500 cm^{-1}) qui est la bande harmonique de $-\text{NH}$ ($2 \times 3250\text{ cm}^{-1}$).

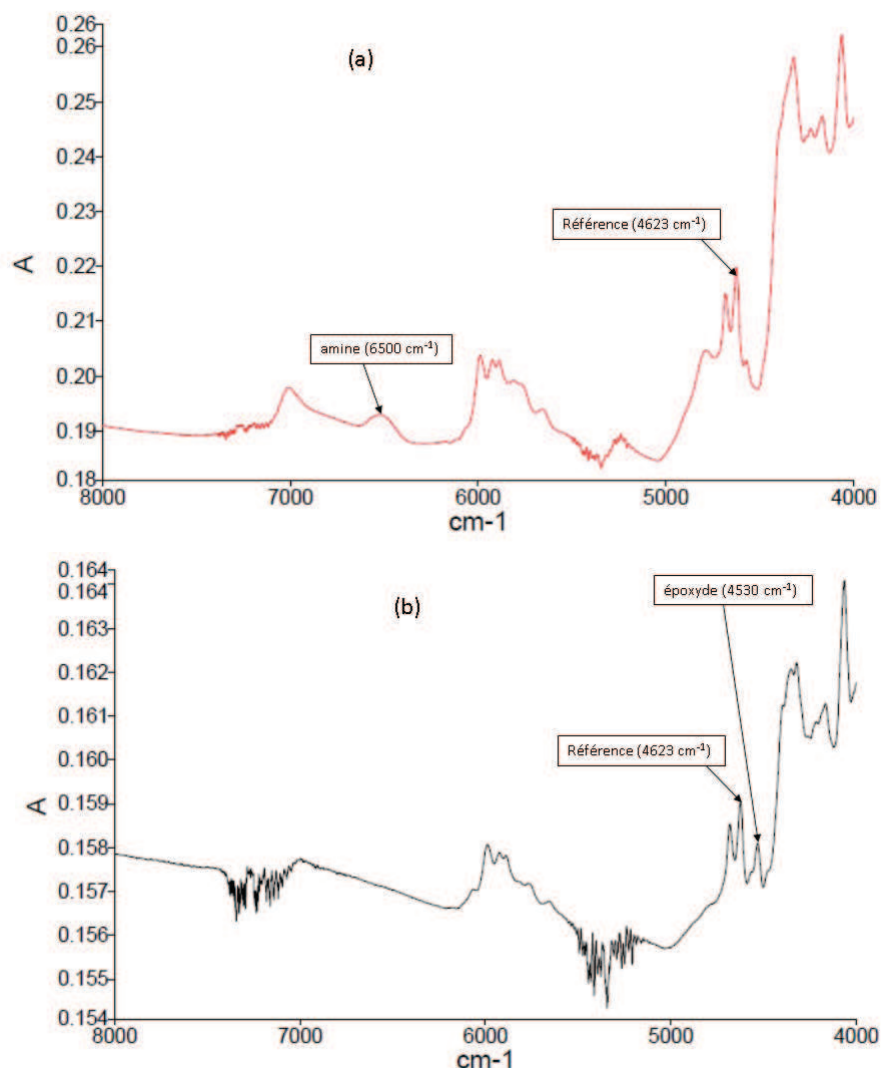


Figure 3.21 – Spectres FT-IR en transmission obtenus dans le proche infra-rouge pour des revêtements de $200\text{ }\mu\text{m}$ polymérisés avec interphase : (a) DGEBA-IPDA et (b) DGEBA-DETA.

Sur la figure 3.21, les spectres obtenus en spectroscopie proche infra-rouge en transmission pour des revêtements polymérisés avec interphase sont présentés. Sur les deux spectres, la bande de référence à 4623 cm^{-1} est bien observée. Il est possible de distinguer la bande des fonctions amines à 6500 cm^{-1} dans le cas d'un revêtement DGEBA-IPDA sur aluminium lors

d'une polymérisation avec interphase comme le montre la figure 3.21(a). Par contre, cette dernière n'est pas visible pour le système homologue DGEBA-DETA/Al. L'autre spectre, figure 3.21(b), a été obtenu pour un revêtement DGEBA-DETA sur aluminium et toujours dans le cas d'une polymérisation avec interphase. Sur ce spectre la bande à 4530 cm^{-1} observée correspond aux fonctions époxydes. Les positions des bandes retrouvées correspondent à la littérature [2, 8, 137].

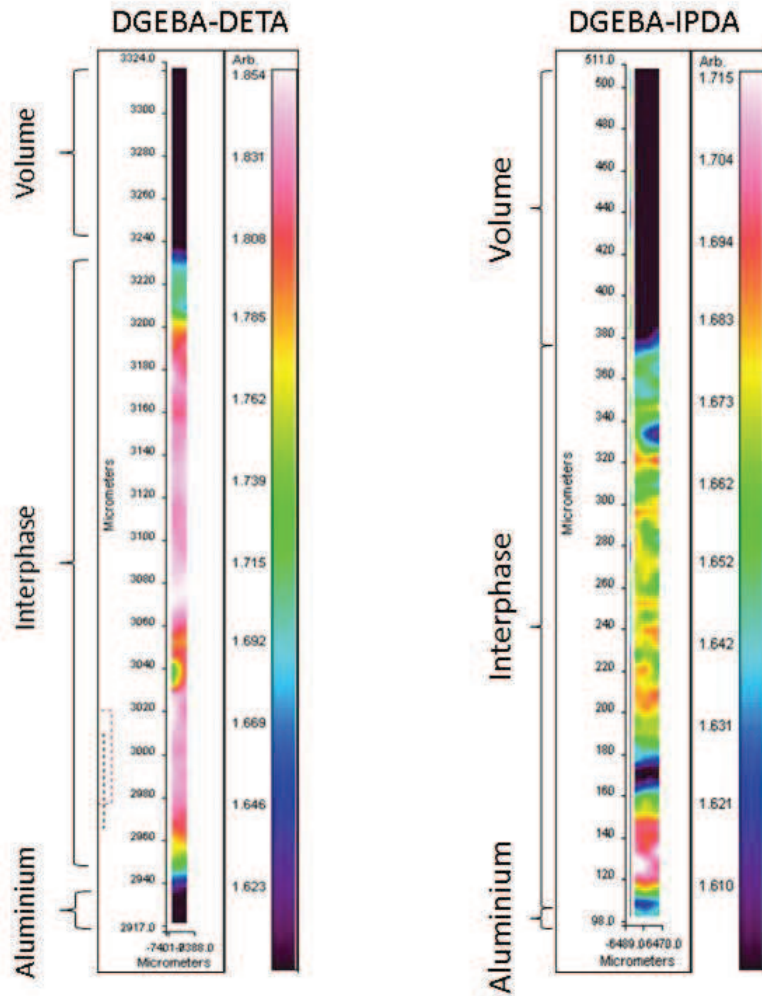


Figure 3.22 – Cartographie des rapports d'intensité des bandes époxyde/référence ($4530\text{ cm}^{-1}/4623\text{ cm}^{-1}$) pour un bloc DGEBA-DETA polymérisé sur aluminium et amine/référence ($6500\text{ cm}^{-1}/4623\text{ cm}^{-1}$) pour un bloc DGEBA-IPDA polymérisé sur aluminium.

La figure 3.22 présente des cartographies obtenues sur microscope infra-rouge pour des échantillons DGEBA-DETA et DGEBA-IPDA, tous deux polymérisés sur aluminium. Ces échantillons ont été découpés en tranches d'épaisseur variant entre $200\text{ }\mu\text{m}$ et $800\text{ }\mu\text{m}$ et ont ensuite été analysés en transmission suivant le protocole décrit dans le § 2.4. Les cartographies présentent les concentrations en amine (pour l'IPDA) et en époxyde (pour la DETA)

normalisées par rapport à la bande de référence, soit respectivement les rapports d'intensité des bandes $6500\text{ cm}^{-1}/4623\text{ cm}^{-1}$ et $4530\text{ cm}^{-1}/4623\text{ cm}^{-1}$. Ceci permet d'étudier les concentrations relatives en fonction amine (ou époxyde) dans la tranche analysée. Une couleur homogène signifie un rapport d'intensité de bande amine (ou époxyde) sur référence constant, ce que l'on peut observer dans le polymère en volume quelle que soit l'amine utilisée. En revanche lorsqu'un dégradé de couleurs est visible, ceci signifie que le pourcentage de fonctions amine pour l'IPDA ou époxyde pour la DETA varie. Ces résultats rejoignent ce qui a pu être observé dans le cas des revêtements en spectroscopie proche infra-rouge ainsi que les résultats obtenus par DSC sur les revêtements. Ces deux cartographies permettent de déterminer l'épaisseur de l'interphase, qui est d'environ $300\text{ }\mu\text{m}$ pour les deux systèmes étudiés. Ce sont les résultats attendus si on compare ces systèmes (type d'amine + type de substrat) avec les précédentes études sur les mêmes systèmes [8].

3.3 Discussion/conclusion du chapitre 3

Ce chapitre nous a permis de caractériser l'état initial de nos échantillons, et plus particulièrement la différence entre les échantillons polymérisés avec ou sans interphase. Nous avons aussi présenté une étude en spectroscopie diélectrique des différentes relaxations sous-vitreuses (ω , β et γ) en préparant différents échantillons afin d'étudier l'influence de divers groupements chimiques sur son comportement.

- L'algorithme SADE

Dans cette partie nous avons pu montrer sous quelle forme l'algorithme utilisé nous permettait d'obtenir nos résultats. Cet algorithme présente plusieurs avantages mais aussi quelques inconvénients. Avant d'énumérer les différents avantages/inconvénients de cet algorithme nous allons décrire les différents paramètres utilisés en entrée et nous commenterons ceux qui ont été sélectionnés. Comme nous l'avons vu sur la figure 2.15, en dehors des données expérimentales (partie réelle et imaginaire du spectre diélectrique, fréquence, estimation de l'erreur expérimentale), nous devons fournir des intervalles "initiaux" de recherche pour chaque paramètre à estimer. Notre modèle comporte $2 \times j + 2 + j$, j étant le nombre de relaxations déterminées par l'algorithme, paramètres à retrouver (τ_i , $\Delta\varepsilon_i$, σ_{DC} et ε_∞) et donc autant d'intervalles de recherche à définir (les intervalles pris dans notre étude étaient de $[10^{-10}; 10^{10}]$ pour τ_i , $\Delta\varepsilon_i$ et ε_∞ et $[0;1]$ pour σ_{DC}). Ces intervalles de recherche ont été sélectionnés car ils comportent toutes les relaxations pouvant avoir lieu (même très partiellement) dans notre intervalle de mesure. Nous devons ensuite sélectionner des critères d'arrêt pour les différents paramètres à estimer (critères qui permettront à l'algorithme de stopper ses calculs et de nous donner les résultats retrouvés). Ces critères sont donnés sous forme de pourcentage de précision. Le choix de ces critères est l'étape la plus importante dans l'utilisation de l'algorithme SADE. En tenant compte de l'erreur expérimentale (10 % au maximum), il ne semblait pas correct de prendre pour critère d'arrêt des valeurs inférieures à ce pourcentage.

Afin de choisir notre critère d'arrêt plusieurs tests ont été faits à différents pourcentages afin d'obtenir le meilleur rapport résultat/temps. Dans notre cas ce rapport s'obtenait à 20 % par exemple, les résultats obtenus à 15 % n'étaient pas plus précis que ceux obtenus avec le critère d'arrêt à 20 % alors que le temps de calcul se trouvait largement augmenté (environ 1 minute à 20 % contre 5 minutes à 15 %). Enfin les derniers critères à prendre en compte sont le nombre minimal et maximal de relaxations : par exemple, on demande à l'algorithme de modéliser une courbe expérimentale pour un minimum de 1 relaxation de Debye jusqu'à 10, et avec ces paramètres l'algorithme va tester le modèle avec une, deux... x relaxations jusqu'à trouver une solution ou rejeter le modèle car il ne trouve pas de solutions possibles avec ces données (cette partie est sûrement la plus rapide). Donc l'utilisation de cet algorithme demande à l'avance différents tests afin de pouvoir déterminer tous les paramètres optimaux à utiliser en entrée.

Toutefois, cet algorithme présente de nombreux avantages. Il reste assez simple à prendre en main une fois tous les paramètres identifiés, les résultats sont garantis dans les intervalles retrouvés. L'utilisation des moindres carrés avec notre modèle n'était pas possible en raison

du grand nombre de paramètres à évaluer ($2 \times j + 2 + j$). Dans le cadre de notre étude, ce modèle nous permis de modéliser simultanément la partie réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') du spectre diélectrique et par conséquent de ne pas perdre d'information. Il nous a aussi permis de décorréler la relaxation ω (et les intensités $\Delta\epsilon$ des relaxations de Debye associées) et la conductivité dans certains cas.

Mais il présente aussi certains inconvénients. L'un d'entre eux provient des intervalles qui sont dans notre cas des intervalles indéterminés, donc contenant au moins un point faisable mais aussi des points infaisables. Il est possible de déterminer le point le plus probable en affinant nos résultats. Pour cela, une des pistes envisagées serait d'utiliser la méthode des moindres carrés avec nos intervalles afin de maximiser les chances de trouver le minimum global, mais le résultat ne sera pas garanti.

- Les relaxations sous-vitreuses

L'étude de la structure de la DGEBA-DETA a permis de mettre en évidence la présence de différentes relaxations sous-vitreuses :

- la relaxation ω présente pour des températures de l'ordre de 50 °C [127] (nous avons pu observer son commencement à 25 °C et à basses fréquences),
- la relaxation β qui est présente pour des températures comprises entre 0 °C et -60 °C,
- la relaxation γ présente pour des températures plus faibles vers -160 °C (nous avons pu observer son commencement à -100 °C et à hautes fréquences pour les échantillons présentant un excès de fonctions époxydes) [122].

En effectuant des variations sur la structure de la DGEBA-DETA, nous avons pu constater que les groupes diphenylpropanes ($\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4$) allaient influencer le comportement de la relaxation ω . Une augmentation du nombre de ces groupes (obtenue en effectuant différents mélanges DGEBA-DER 332 et DGEBA-DER 671) a entraîné une augmentation de l'intensité de cette relaxation et de la conductivité sur les données expérimentales. En effet, afin de savoir s'il s'agissait d'un effet combiné des deux paramètres (conductivité σ_{DC} et intensité $\Delta\epsilon$ de la relaxation de Debye) où si l'un était prépondérant sur l'autre, l'utilisation de l'algorithme SADE nous a permis de les décorréler. Il en résulte que l'augmentation observée sur cette relaxation provient de l'effet combiné de la conductivité et de l'intensité des relaxations de Debye. Cette relaxation ω est associée aux groupes *p*-phénylènes [127, 128], et donc l'augmentation de la quantité de groupes diphenylpropanes va entraîner une augmentation de son intensité, que l'on retrouve au travers de l'augmentation de $\Delta\epsilon_i$. En plus de cette augmentation de l'intensité, une augmentation de la conductivité σ_{DC} a pu être mise en évidence. Cet accroissement pourrait résulter de l'augmentation du volume libre dû à l'augmentation de la distance entre nœuds de réticulation entraînant une augmentation du volume libre dans le réseau [133, 134].

Nous avons aussi pu vérifier l'effet de la stœchiométrie sur ces relaxations sous-vitreuses. La formation d'un thermodurcissable DGEBA-DETA provient de la réaction entre un groupe époxyde et amine entraînant la formation d'un groupe hydroxyéthers ($\text{O-CH}_2\text{-CH-OH-CH}_2$). En se plaçant en sous-stœchiométrie (c'est-à-dire en excès de fonctions époxydes) nous allons

avoir moins de groupes hydroxyéthers formés, contrairement à une sur-stœchiométrie où nous aurons la même quantité de groupes hydroxyéthers formés que pour $r = 1$ (à $r = 1$ toutes les fonctions amines et époxydes ont réagi ensemble et ont donc été consommées), mais nous aurons un excès de fonctions amines.

Les courbes expérimentales ainsi que leur modélisation par l'algorithme pour les échantillons en sous-stœchiométries montrent une dépendance de la relaxation β à la présence de groupes hydroxyéthers [118, 121–124, 138]. La formation de nouveaux groupes hydroxyéthers va entraîner une augmentation de l'intensité ($\Delta\epsilon_i$) des relaxations de Debye, jusqu'à atteindre son maximum à $r = 1$ (stœchiométrie à laquelle nous avons notre maximum de groupes hydroxyéthers formés). Au-delà de $r = 1$ (donc en sur-stœchiométrie), aucune variation sur la relaxation β n'est observée, que ce soit sur les courbes expérimentales ou sur la modélisation. Les fonctions amines en excès n'ont aucune influence sur les relaxations sous-vitreuses qui ont été étudiées dans nos conditions expérimentales. L'excès de fonctions époxydes a montré une forte influence en menant à la formation d'une nouvelle relaxation qui a pu être observée aux hautes fréquences et faibles températures. Cette relaxation identifiée comme la relaxation γ montre une dépendance aux fonctions époxydes n'ayant pas réagi au cours de la polymérisation [132, 138]. D'autres auteurs ont associé cette relaxation aux systèmes réticulés par des amines constituées d'une chaîne aliphatique comportant une chaîne carbonée de plus de quatre carbones [124], ce qui n'est pas le cas de la DETA.

Le modèle utilisé par l'algorithme est une somme de relaxations de Debye (cf. chapitre 1), l'ajustement aux courbes expérimentales nous donne donc une ou plusieurs relaxations de Debye. Dans notre étude, nous retrouvons un minimum de cinq relaxations de Debye afin de pouvoir modéliser les données expérimentales. À l'heure actuelle il nous est impossible d'associer chacune de ces relaxations de Debye à un groupement chimique. C'est pourquoi dans la suite de cette étude ces relaxations auront un rôle de "marqueur" afin de pouvoir suivre leur évolution au cours du vieillissement (variation de leur nombre, de leur intensité, de leur temps de relaxation ...).

Le tableau 3.6 présente un récapitulatif des différentes relaxations sous-vitreuses étudiées, en rappelant à quelles températures celles-ci ont pu être observées, ainsi que les groupes chimiques qui leurs ont été associés et dans quelles conditions celles-ci ont pu être observées.

Tableau 3.6 – Récapitulatif des différentes relaxations sous-vitreuses et des différents paramètres les caractérisant.

	Température (°C)	Groupes chimiques	Variation avec	Références
β	de 0 à -70	hydroxyéthers	sous stœchiométries	[118, 121–124]
γ	début à -100	époxydes en excès	sous stœchiométries et interphases	[122]
ω	début à -25	diphénylpropanes	mélanges DGEBA DER 671/332	[127]
σ	début à 25	groupes aromatiques	mélanges DGEBA DER 671/332	[133, 134]

Si on souhaitait relier ces relaxations à des groupements chimiques il serait plus intéressant de commencer sur des matériaux plus simples, comme l'eau, que des polymères qui comportent beaucoup de différents groupements chimiques (groupements phényles, diverses fonctions...) et de regrouper les données dans les tables afin de pouvoir recouper ces données

et ensuite pouvoir relier une relaxation donnée (caractérisée par son temps de relaxation τ_i) à un groupement chimique. Nous allons maintenant présenter les différents résultats qui nous ont permis de caractériser les deux systèmes à l'état initial et qui seront le point de départ de nos vieillissements.

- Caractérisation des systèmes DGEBA-DETA/aluminium et DGEBA-IPDA/aluminium

Au cours de cette partie, deux systèmes DGEBA-amine/Al (l'amine pouvant être de la DETA ou de l'IPDA) ont été étudiés à l'état initial. Chacun des systèmes a été polymérisé avec et sans interphase. Le tableau 3.7, résume les principaux résultats mesurés pour les systèmes DGEBA-DETA/Al et DGEBA-IPDA/Al, quelle que soit la polymérisation à l'état initial. Pour les deux systèmes, l'étude en DSC montre que l'interphase lorsqu'elle a été formée, va entraîner une diminution importante de la T_g mesurée (la diminution est de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour des poly-époxydes DGEBA-DETA et une diminution de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le cas des poly-époxydes DGEBA-IPDA). Les résultats d'adhérence (obtenus en flexion trois points) montrent une adhérence plus élevée pour les systèmes sans interphase. Ces résultats concordent avec ceux qui ont pu être trouvés par différents auteurs auparavant [2, 8].

Maintenant, si on observe les résultats entre les deux amines étudiées, on remarque qu'en présence d'une interphase ou non les systèmes DGEBA-DETA présentent une T_g plus faible que les systèmes DGEBA-IPDA [8]. La DGEBA étant la même dans les deux systèmes, la différence provient de l'amine utilisée. Si on se réfère au § 2.1 on peut dire que la DETA est une triamine aliphatique et l'IPDA est une diamine cycloaliphatique. En comparant ces résultats avec d'autres T_g de systèmes DGEBA-amine relevées dans la littérature [8] il semblerait qu'aucune relation entre la fonctionnalité de l'amine et sa structure ne puisse être faite avec la variation de la T_g .

Les résultats obtenus en flexion trois points montrent que les systèmes DGEBA-DETA/Al présentent une adhérence supérieure aux systèmes DGEBA-IPDA/Al (surtout dans le cas des systèmes avec revêtement, les systèmes préparés uniquement avec le raidisseur seul montrent des valeurs proches entre les deux systèmes quel que soit le type de polymérisation). Des essais de flexion trois points sur des échantillons préparés avec différents traitements de surface présentent de fortes variations [3, 8], donc en plus de l'influence de l'amine sur l'adhérence d'un système, il semble important de noter l'importance des choix des substrats et des traitements de surface qui entraînent de fortes variations dans l'adhérence mesurée. Comme le montrent les résultats obtenus à l'état initial, l'interphase présente peu d'avantages comparé à un système polymérisé sans interphase (perte d'adhérence, diminution de la T_g).

La caractérisation de l'état initial a été réalisée par différentes techniques. Nous avons pu caractériser différentes relaxations sous-vitreuses en étudiant les divers mécanismes qui leur sont attribués en accord avec la littérature. Nous avons notamment pu mettre en évidence les effets des groupes diphénylpropanes (sur la relaxation ω) et des groupes hydroxyéthers (relaxation β) ainsi que l'effet des groupes époxydes (systèmes en sous-stœchiométrie ou système DGEBA-DETA/Al avec interphase) sur la relaxation γ . La présence d'une interphase a aussi été mise en évidence (i) par les analyses destructives pour les deux systèmes DGEBA-amine/Al étudiés et (ii) en spectroscopie diélectrique pour les systèmes DGEBA-DETA/Al avec la présence de la relaxation γ à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons sans interphase. L'algorithme

SADE a été utilisé afin de traiter les données expérimentales obtenues en spectroscopie diélectrique. Actuellement cet algorithme n'est adapté uniquement qu'à la spectroscopie diélectrique avec un modèle de sommes de Debye.

Dans le futur, il serait intéressant de pouvoir l'adapter à d'autres utilisations comme la déconvolution de bande en spectroscopie FTIR par exemple. Cependant afin de pouvoir en faire cette utilisation, il est nécessaire de coder soi-même ce nouvel algorithme. Dans la suite de ce mémoire nous allons étudier les effets des différents vieillissements défini au chapitre 2 à la fois sur les interphases et sur la relaxation β .

Tableau 3.7 – Différentes propriétés mesurées pour les échantillons DGEBA-amine/aluminium quelle que soit leur polymérisation à l'état initial.

	Interphase	T _g [°C]	F _{max, film} [N]	F _{max, raidisseur seul} [N]	épaisseur de l'interphase (μm)	E _a (eV)	β	τ ₀ (s)	β
DGEBA-DETA	non	120	102 ± 30	96 ± 30	-	0,73 ± 0,08	β	2,7.10 ⁻¹⁸	β
	oui	70	65 ± 20	64 ± 20	300	0,71 ± 0,07	β	1,6.10 ⁻²¹	β
DGEBA-IPDA	non	170	138 ± 45	104 ± 45	-	0,77 ± 0,07	β	3,6.10 ⁻²⁰	β
	oui	130	92 ± 10	68 ± 17	300	0,72 ± 0,08	β	2,8.10 ⁻¹⁸	β

Chapitre 4

Suivi des vieillissements

Sommaire

4.1	Vieillissement en condition ambiante	103
4.1.1	Analyses destructives	103
4.1.2	Spectroscopie diélectrique	112
4.2	Vieillissement hygrothermique	124
4.2.1	Analyses destructives	124
4.2.2	Spectroscopie diélectrique	133
4.3	Discussion/conclusion du chapitre 4	151

Le chapitre 3 a permis de caractériser l'état initial (J_0) de nos objets d'étude, c'est-à-dire le jour où ils ont été préparés. Nous avons ainsi pu caractériser les interphases et les relaxations expérimentales présentes dans nos systèmes pour les paramètres expérimentaux clés (fréquence, température, ...) sélectionnés lors de cette étude.

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus pendant les deux vieillissements appliqués et décrits dans le paragraphe 2.1.3 : nous avons appliqué un vieillissement dit "ambient" où les échantillons ont été stockés dans une salle sans subir de contraintes particulières (c'est-à-dire à température et humidité non contrôlées et variant suivant les périodes respectivement entre 15 et 25 °C et 40 et 90 % RH). Le second est un vieillissement hygrothermique où les échantillons ont été placés dans un frigo (à une température de 6 ± 1 °C) et en milieu humide (taux d'humidité supérieur à 85 %).

4.1 Vieillissement en condition ambiante

4.1.1 Analyses destructives

Dans le paragraphe 3.2.2 de ce mémoire, nous avons vu les résultats des différentes analyses destructives de DSC, flexion trois points et spectroscopie infra-rouge obtenues sur les échantillons DGEBA-amine/Al polymérisés avec ou sans interphase pour l'état initial. Dans cette partie nous présenterons les résultats obtenus avec ces mêmes techniques d'analyses pendant le vieillissement "ambient", température et humidité non contrôlées (cf § 2.1.3). Dans un premier temps nous commencerons par présenter les résultats pour les systèmes DGEBA-DETA/Al, avec ou sans interphase, puis nous présenterons les résultats pour les systèmes DGEBA-IPDA/Al, avec ou sans interphase.

La T_g représente la température à laquelle la matière passe d'un état caoutchouteux ($T > T_g$) à un état vitreux ($T < T_g$). Cette T_g est susceptible de changer lorsque la structure du matériau est modifiée, suivant la densité de réticulation : des réseaux de faibles densités peuvent montrer l'apparition d'une seconde T_g , alors que les réseaux de fortes densités de réticulations n'ont montré aucun changement (cf § 1.2.1). Les T_g ont été suivies par DSC lors des vieillissements. Deux passages ont été effectués afin de vérifier si une différence entre le premier et le second passage existe. Le premier passage permet d'évaluer les changements physique et chimique du réseau lors du vieillissement : par exemple, la relaxation structurale visible immédiatement après la T_g , la désorption d'eau ou un changement de T_g . Le second passage permet d'effacer l'historique thermique du matériau et donc de s'affranchir des phénomènes réversibles (relaxation structurale, désorption d'eau), pour en voir que des changements irréversibles (nouvelle T_g).

Les figures 4.1 et 4.2 présentent les T_g , obtenues en DSC pour les échantillons avec et sans interphases ayant subis le vieillissement "ambient". Les mesures ont été obtenues avec une incertitude de ± 5 °C. Les revêtements avaient des épaisseurs comprises entre 200 et 300 μm pour les systèmes étudiés, seuls les systèmes DGEBA-DETA sans interphase avaient des revêtements de plus faibles épaisseurs, comprises entre 110 et 160 μm . Dans le chapitre 3, nous avons vu que nos interphases avaient des épaisseurs de 300 μm . Les épaisseurs maximales

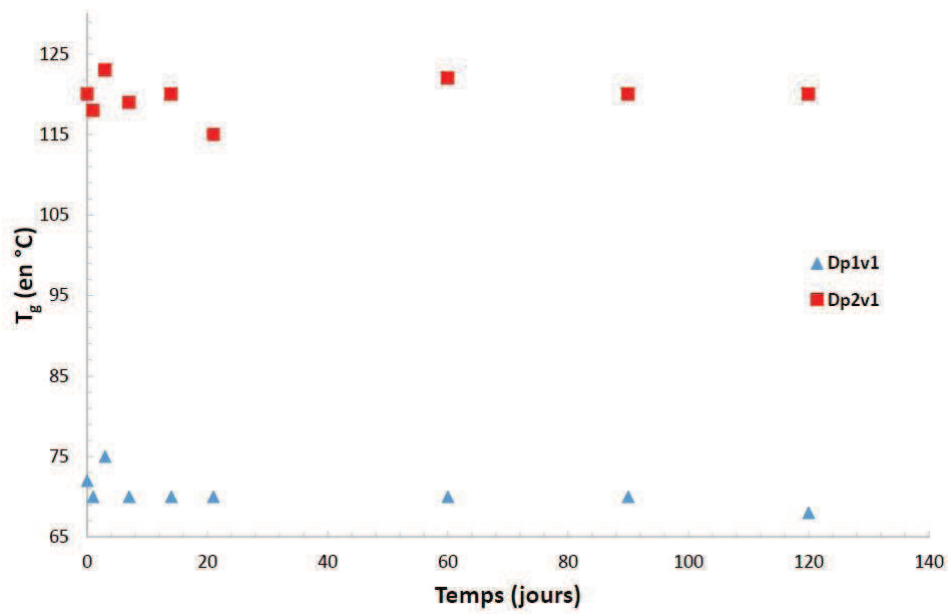


Figure 4.1 – Températures de transition vitreuses relevées en Onset, au cours d'un vieillissement "ambient" pour les systèmes DGEBA-DETA/aluminium avec (\blacktriangle) et sans (\blacksquare) interphase.

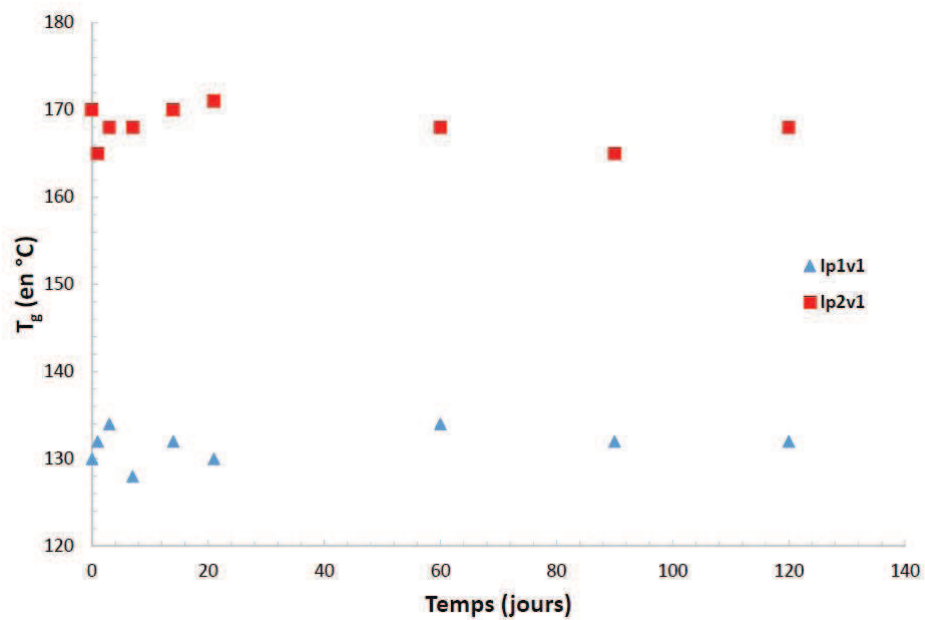


Figure 4.2 – Températures de transition vitreuses relevées en Onset, au cours d'un vieillissement "ambient" pour les systèmes DGEBA-IPDA/aluminium avec (\blacktriangle) et sans (\blacksquare) interphase.

que nous atteignons pour nos revêtements étant aussi de $300\ \mu\text{m}$ nous pouvons en conclure que nous mesurons la T_g de l'interphase. Cependant l'interphase présente un gradient dans ses valeurs de T_g , surtout dans le cas de la DETA [8]. Nous ferons donc en sorte d'effectuer des mesures sur les échantillons possédant des épaisseurs de revêtement proches. Pour les systèmes sans interphase, nous vérifierons que l'expérience revient à mesurer la T_g en volume si la polymérisation est bien complète (vérifiée en spectroscopie FT-IR avec la réaction entre les fonctions amines et époxydes). On remarque qu'au cours de ce type de vieillissement, les T_g ne varient pas et restent les mêmes pour les différentes mesures effectuées. De plus les T_g présentées ici ont été obtenues au second passage et aucune différence n'a été relevée entre le premier et le second passage. Aucun vieillissement physique ou chimique du réseau n'a été observé, si ce n'est la relaxation structurale au premier passage (figure 1.17). Nous remarquons, comme pour les résultats obtenus à l'état initial (chapitre 3.2.2), que les T_g des revêtements avec interphase sont toujours inférieures à celles des revêtements polymérisés sans interphase. Cette tendance est observée pour les deux systèmes DGEBA-amine étudiés (figures 4.1 et 4.2).

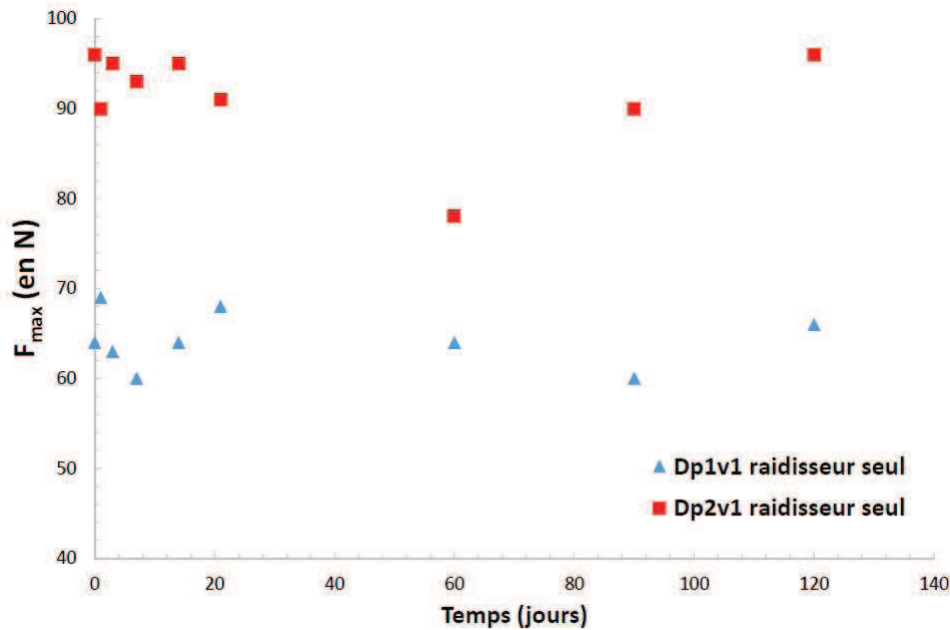


Figure 4.3 – Adhérence au cours d'un vieillissement "ambiant" pour les systèmes DGEBA-DETA/aluminium avec (▲) et sans (■) interphase et raidisseur seul (J_{60} mesuré en février 2014).

Les figures 4.3 et 4.4 représentent les forces maximales à la rupture caractérisant l'adhérence obtenues au cours du vieillissement "ambiant" pour les différentes polymérisations des systèmes DGEBA-DETA/Al. Les tests de flexion trois points ont été effectués sur deux types d'échantillons : ceux avec raidisseur seul et ceux avec revêtement + raidisseur. Nous avons choisi de ne pas représenter les incertitudes sur nos graphiques pour un souci de visibilité sur les figures. Cette incertitude est en moyenne de 15 %. Nous remarquons que l'adhérence ne

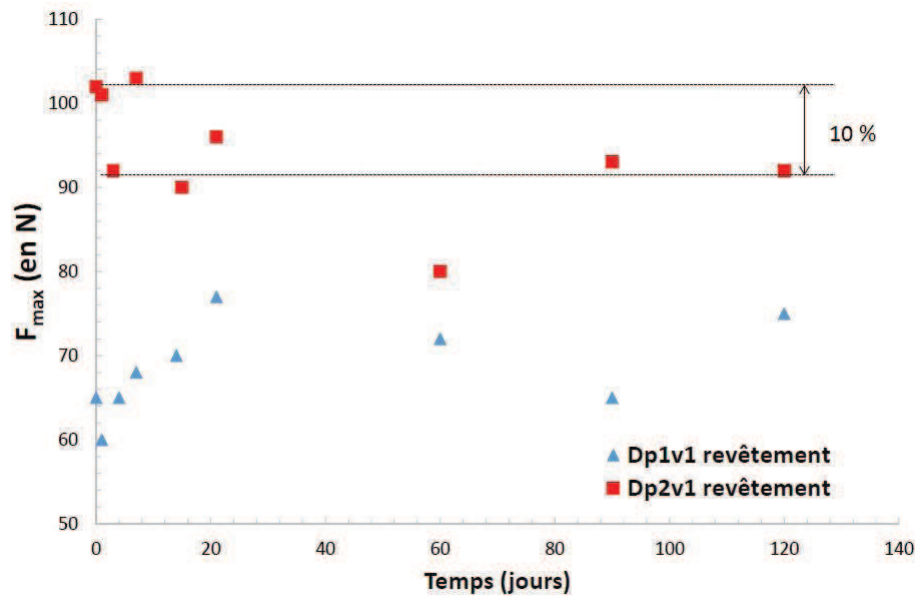


Figure 4.4 – Adhérence au cours d'un vieillissement "ambiant" pour les systèmes DGEBA-DETA/aluminium avec (▲) et sans (■) interphase et avec revêtement (J_{60} mesuré en février 2014).

varie pas tout au long de ce type de vieillissement pour les systèmes avec interphase. C'est différent pour un point expérimental du système DGEBA-DETA/Al sans interphase à J_{60} qui présente une forte baisse avant de revenir à des valeurs proches de celles qui ont pu relevées auparavant (figures 4.3 et 4.4). Il est très probable que cette chute provienne de l'atmosphère ambiante puisque, la mesure a été effectuée à la fin du mois de février 2014, qui fut un mois qui a connu de forts taux de précipitation et donc une hausse du taux d'humidité qui était en moyenne de 80 %. La ventilation mécanique du bâtiment utilisant l'air extérieur, il est donc quasi certain que les échantillons aient absorbé l'humidité ambiante ce qui a pu influencer sur leurs propriétés, notamment l'adhérence. Cependant aucun changement n'est observé sur la T_g qui a été effectuée à la suite des mesures en flexion trois points. Les échantillons testés aux temps de vieillissement les plus longs ont tous subi cette forte humidité de février, probablement de manière réversible.

Les résultats obtenus montrent que les systèmes DGEBA-DETA/Al sans interphase ont une adhérence supérieure aux mêmes systèmes mais possédant une interphase. La tendance observée dans l'étude à l'état initial de nos systèmes (cf § 3.2.2) est donc confirmée tout au long de ce vieillissement. Cette remarque est valable pour les échantillons avec et sans revêtement. Quant aux systèmes préparés sans interphase, une légère diminution de l'adhérence a été observée : une perte de 10 N entre J_0 et J_{120} a été relevée pour les échantillons préparés avec revêtements avec toujours une forte diminution à J_{60} (figure 4.4). Dans le cas de cette série d'échantillons, la mesure à J_{60} a été effectuée en septembre 2014 avec des taux d'humidité et température semblables à celles des tests précédents, mais cette fois l'incertitude était plus élevée (26 % contre 15 %).

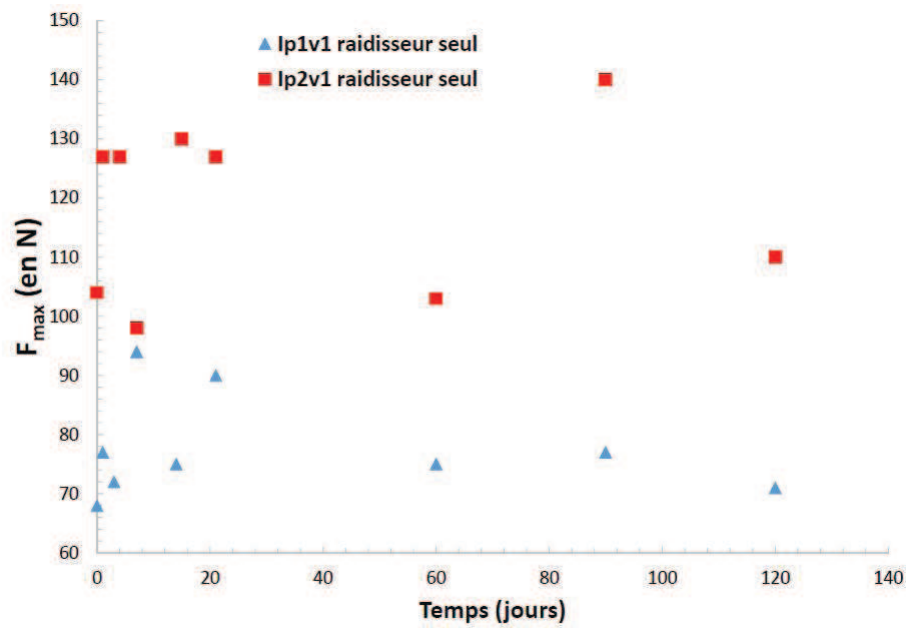


Figure 4.5 – Adhérence au cours d'un vieillissement "ambient" pour les systèmes DGEBA-IPDA/aluminium avec (▲) et sans (■) interphase et raidisseur seul (J_{60} mesuré en septembre 2014).

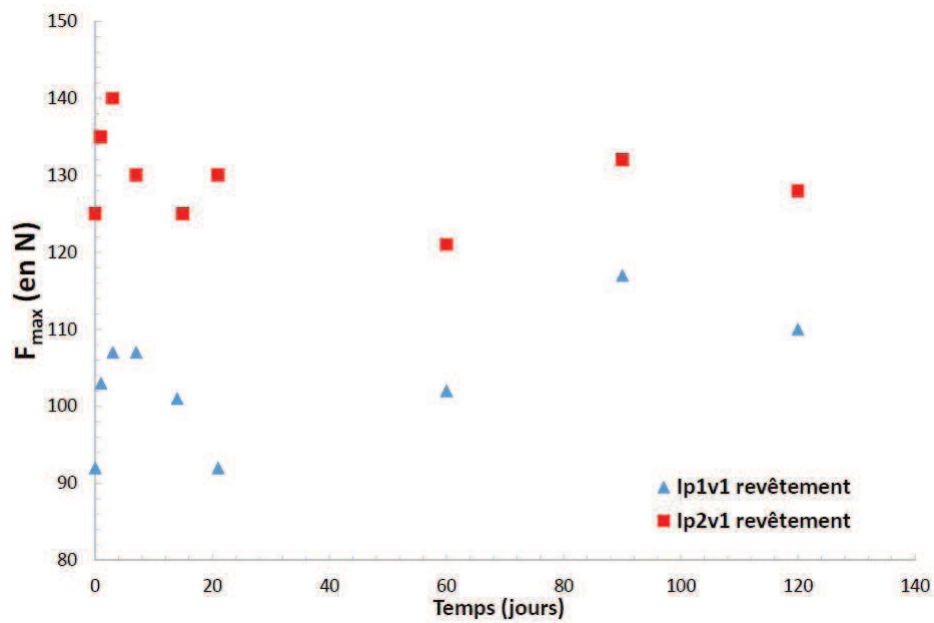


Figure 4.6 – Adhérence au cours d'un vieillissement "ambient" pour les systèmes DGEBA-IPDA/aluminium avec (▲) et sans (■) interphase et avec revêtement (J_{60} mesuré en septembre 2014).

Les figure 4.5 et 4.6 représentent l'adhérence obtenue au cours du vieillissement "ambiant" pour les différentes polymérisations des systèmes DGEBA-IPDA/Al pour les plots seuls ou avec revêtement. Nous remarquons que comme pour les résultats obtenus pour les systèmes DGEBA-DETA/Al, les systèmes DGEBA-IPDA/Al ont les mêmes tendances observées qu'à l'état initial (cf § 3.2.2), c'est-à-dire les systèmes possédant une interphase ont une adhérence inférieure à ceux sans interphase. D'autre part, les écarts sont plus grands dans le cas de l'IPDA.

La T_g et l'adhérence ont été déterminées respectivement par DSC et flexion trois points pour les différents systèmes étudiés. La spectroscopie infrarouge va nous permettre le suivi de la composition chimique de nos interphases au cours de ce vieillissement.

La figure 4.7 représente les spectres obtenus en transmission dans le proche infra-rouge au premier (J_0) et dernier jour (J_{120}) du vieillissement "ambiant" sur les revêtements DGEBA-DETA (figure 4.7(a)) et DGEBA-IPDA (figure 4.7(b)) avec interphase. On remarque que les bandes amines (6500 cm^{-1}), époxydes (4530 cm^{-1}) et référence (4623 cm^{-1}) sont toujours présentes à la fin de notre vieillissement. Nous n'observons pas de disparition ou d'apparition de nouveau pic au cours de ce type de vieillissement. Dans le cas des interphases DGEBA-DETA le rapport entre l'intensité de la bande époxyde et référence est resté constant à 0,2 tandis que le rapport d'intensité entre la bande amine et référence pour les interphases DGEBA-IPDA est resté constant à 0,7.

La figure 4.8 présente les spectres obtenus en transmission dans le proche infra-rouge au premier (J_0) et dernier jours (J_{120}) du vieillissement "ambiant" sur les revêtements DGEBA-DETA (figure 4.8(a)) et DGEBA-IPDA (figure 4.8(b)) sans interphase. Comme à l'état initial, nous n'observons pas les bandes caractéristiques de l'interphase (bande époxyde (4530 cm^{-1}) pour les systèmes DGEBA-DETA ou bande amine (6500 cm^{-1}) pour les systèmes DGEBA-IPDA). Nous avons toujours la bande référence (4623 cm^{-1}). Le rapport d'intensité entre la bande amine dans le cas de l'IPDA (ou époxyde dans le cas de la DETA) par rapport à la bande référence reste constant à 0, montrant que la polymérisation est complète et que tous les groupes époxydes et amines ont réagi entre eux afin lors de la réticulation du polymère.

Nous n'observons pas de variation sur les bandes liées à l'humidité. Les intensités de la bande hydroxyle à 7000 cm^{-1} , et de la bande à 5240 cm^{-1} associée à l'étirement asymétrique et à la déformation dans le plan des fonctions -OH (lié à l'humidité) [139, 140] restent proportionnelle aux aires des bandes de référence. En effet, le rapport d'intensité entre ces bandes et la bande référence (à 4623 cm^{-1}) ne révèle pas de variation aux différents temps de vieillissement : le rapport d'intensité avec la bande référence reste constant à 1,1 tout au long du vieillissement pour la bande à 7000 cm^{-1} et à 0,4 pour la bande à 5240 cm^{-1} .

Les cartographies, présentées sur la figure 4.9, concernant les volumes DGEBA-DETA et DGEBA-IPDA révèlent la présence d'une interphase, comme à l'état initial, après 120 jours de vieillissement. Au cours du vieillissement l'épaisseur de l'interphase ne varie pas et reste constante à $300\text{ }\mu\text{m}$ que ce soient pour les systèmes DGEBA-DETA ou DGEBA-IPDA.

Cette partie nous a permis de suivre le comportement des systèmes avec interphase au cours du vieillissement "ambiant" (température et humidité non contrôlées). Le suivi de la T_g au cours de ce vieillissement ne montre pas de différence entre le premier jour et le dernier jour du vieillissement pour les différents échantillons étudiés. Nous observons un comportement

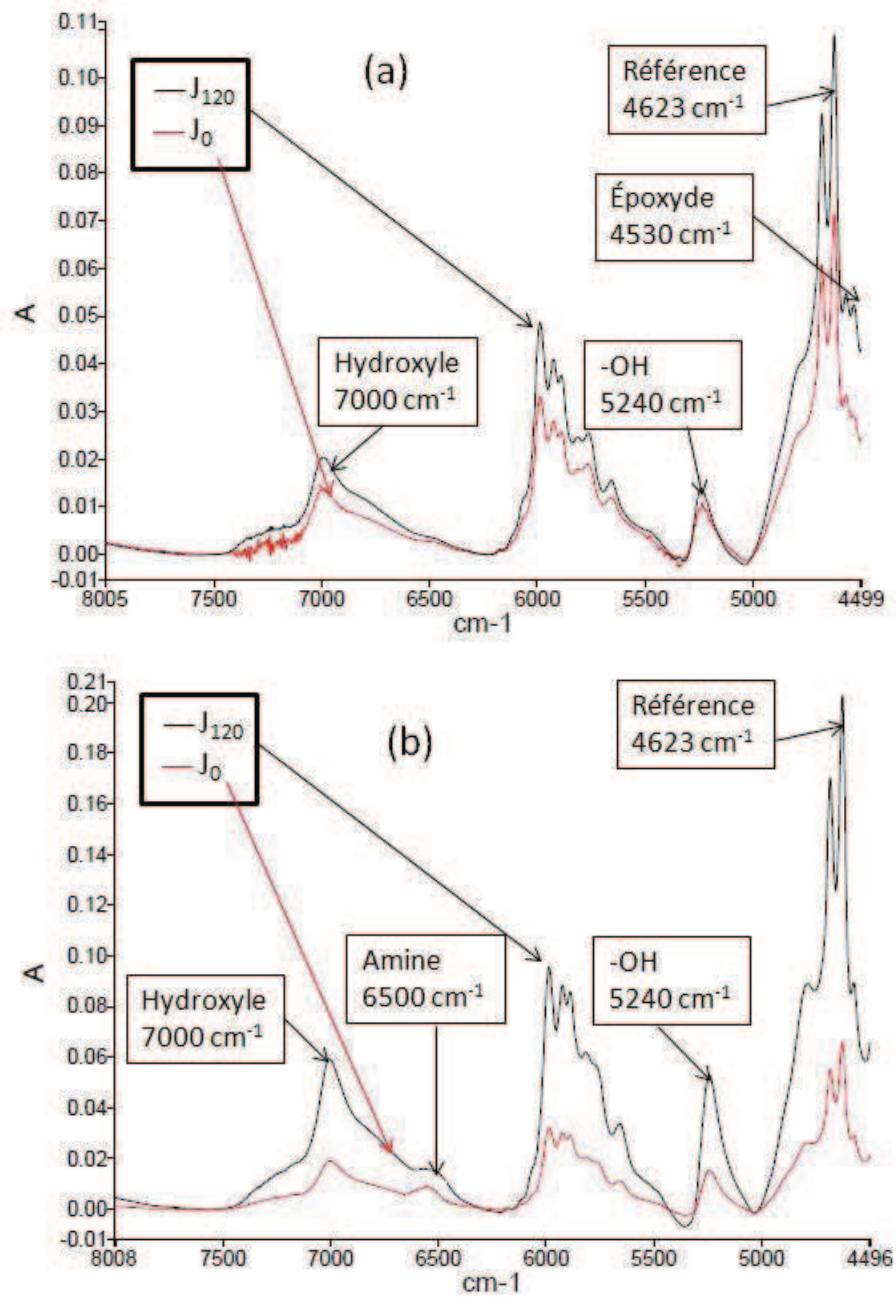


Figure 4.7 – Spectres FTIR obtenus en transmission dans le proche infra-rouge pour des revêtements DGEBA-DETA (a) et DGEBA-IPDA (b) de $200\ \mu\text{m}$ polymérisés avec interphase avant (J_0) et après vieillissement (J_{120}) en milieu ambiant (température et humidité non contrôlées).

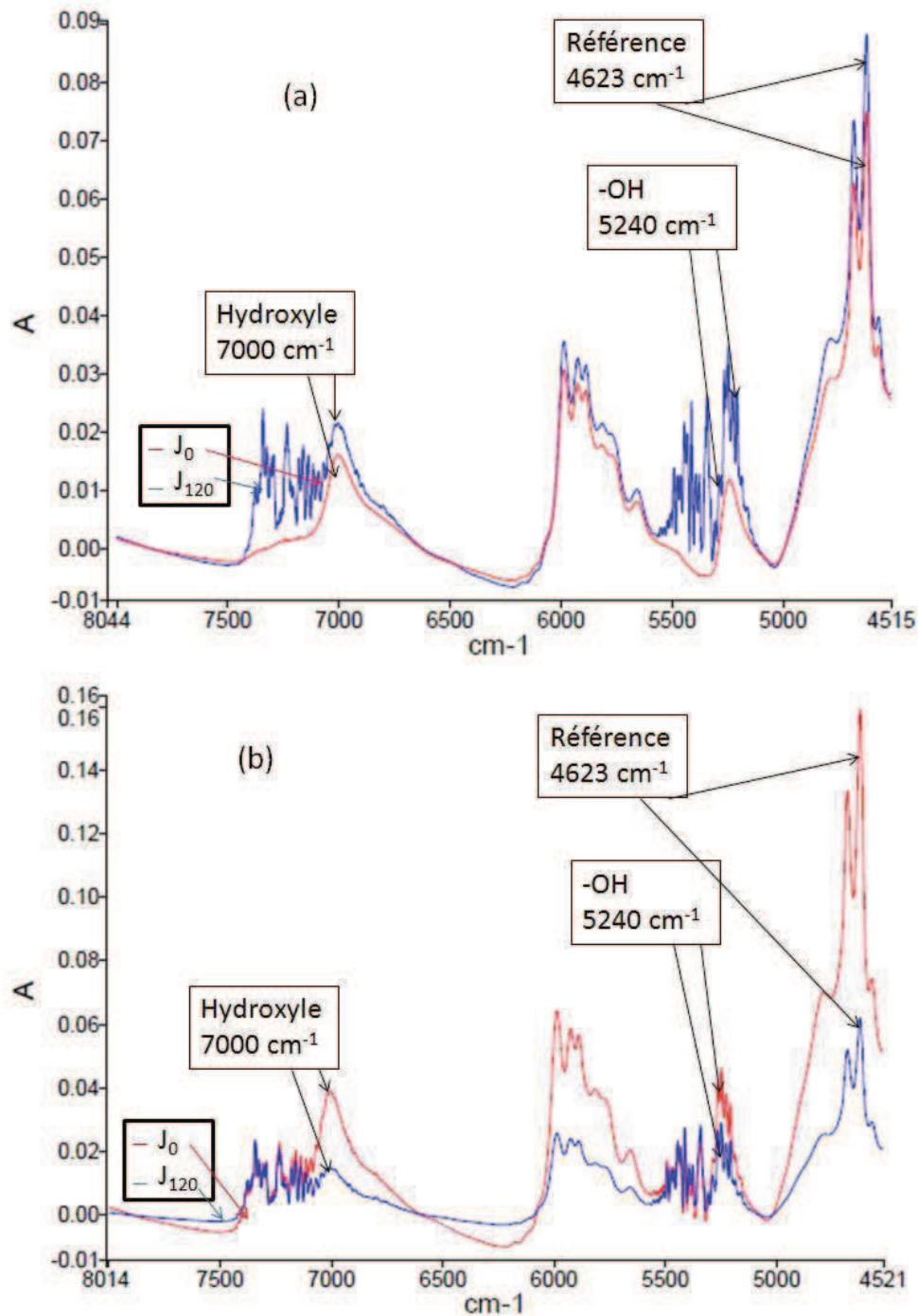


Figure 4.8 – Spectres FTIR obtenus en transmission dans le proche infra-rouge pour des revêtements DGEBA-DETA (a) et DGEBA-IPDA (b) de 150 μm polymérisés sans interphase avant (J_0) et après vieillissement (J_{120}) en milieu ambiant (température et humidité non contrôlées).

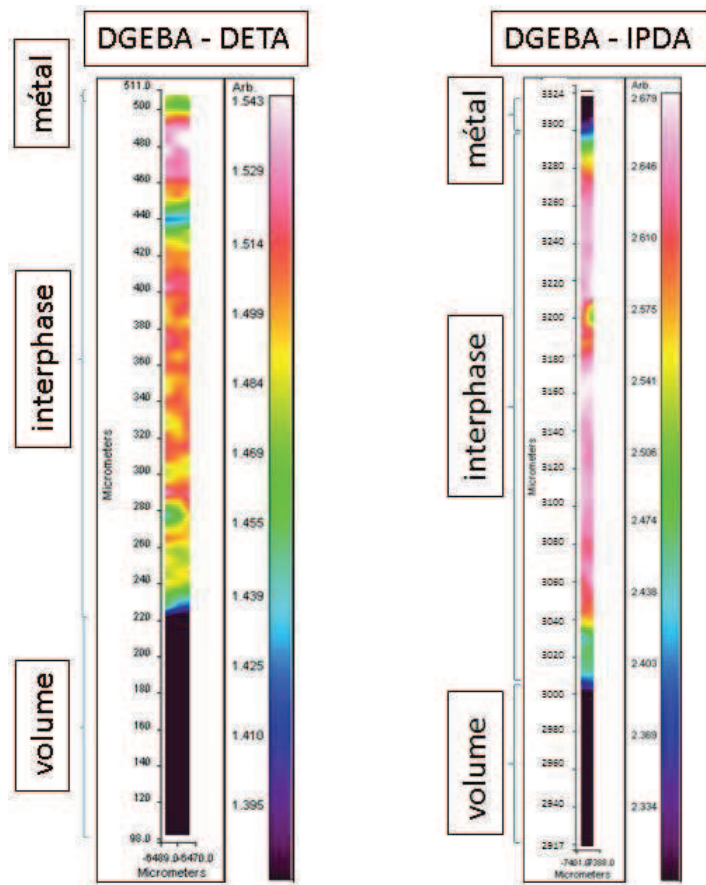


Figure 4.9 – Cartographies des rapports d'intensité des bandes époxyde/référence pour le polyépoxyde DGEBA-DETA polymérisé sur aluminium et amine/référence pour le polyépoxyde DGEBA-IPDA polymérisé sur aluminium après 120 jours de vieillissement à température et humidité non contrôlées.

similaire entre les deux systèmes DGEBA-DETA/Al et DGEBA-IPDA/Al : les systèmes avec interphase présentent toujours une T_g plus faible comparée à celle relevée sur les échantillons sans interphase. Une faible diminution de l'adhérence est relevée dans le cas des systèmes sans interphase, qui reste cependant toujours plus forte que les systèmes avec interphase après 120 jours de vieillissement. Au vu des résultats obtenus pour les deux types de systèmes DGEBA-amine/Al, nous remarquons que les échantillons polymérisés avec une interphase présentent toujours des propriétés (T_g , adhérence) inférieures à celles des systèmes polymérisés sans interphase tout au long de ce vieillissement "ambient". Dans ces conditions l'interphase va donc présenter une limite pour l'utilisation de ce type d'adhésif dans des applications où l'on cherchera à avoir la meilleure adhérence possible.

4.1.2 Spectroscopie diélectrique

4.1.2.1 Effets sur les relaxations expérimentales sous-vitreuses à 25 °C

Dans cette partie nous allons étudier l'évolution de la relaxation expérimentale visible à 25 °C au cours du vieillissement "ambient", nous considérons que c'est la relaxation ω . Comme vu précédemment ce phénomène observé sur les courbes expérimentales a été associé aux groupes diphénylpropanes et à la conductivité (*c.f* chapitre 3). Il est visible à 25 °C aux basses fréquences.

Les figures 4.10, 4.11, 4.12 et 4.13 représentent les relaxations expérimentales (b) et de Debye (a) à 25 °C pour des systèmes DGEBA-IPDA/Al et DGEBA-DETA/Al avec et sans interphase à J_0 , J_{60} et J_{120} . Pour les systèmes DGEBA-IPDA/Al (figure 4.10 et 4.11), la relaxation expérimentale n'est pas affectée par le vieillissement "ambient" : nous retrouvons une zone de recouvrement (zone hachurée) commune à tous les vecteurs d'intervalles représentant les relaxations de Debye. Ceci confirme la tendance observée sur les spectres expérimentaux (b) : la figure 4.10(b) ne laisse pas apparaître de différence significative entre les trois spectres. La figure 4.11 montre une différence aux basses fréquences sur les données expérimentales mais qui est non significative après traitement des données (recouvrement aux forts temps de relaxations τ comme le montre les zones hachurées).

Le système DGEBA-DETA/Al avec interphase ne présente aucune variation que ce soit dans les données expérimentales et dans leur modélisation par les relaxations de Debye (figure 4.12). Par contre le système DGEBA-DETA/Al sans interphase présente des différences sur la relaxation présente aux basses fréquences dans les données expérimentales, et cette différence est confirmée par le traitement des données par l'algorithme SADE, avec un non recouvrement des deux relaxations de Debye aux hauts temps de relaxations. Cette relaxation (considérée comme étant la relaxation expérimentale ω dans le chapitre 3) a été associée aux groupes diphénylpropanes et à la conductivité : la diminution de l'intensité de la relaxation expérimentale peut être due à la diminution de la mobilité de ces groupements chimiques et/ou à une diminution de la conductivité. Nous pouvons vérifier la conductivité, mais nous ne pouvons pas vérifier pour la mobilité (au travers d'Arrhenius) car notre méthode d'étude ne nous permet pas de remonter aux paramètres d'Arrhenius pour cette relaxation (nous n'avons pas accès au maximum de la relaxation expérimentale).

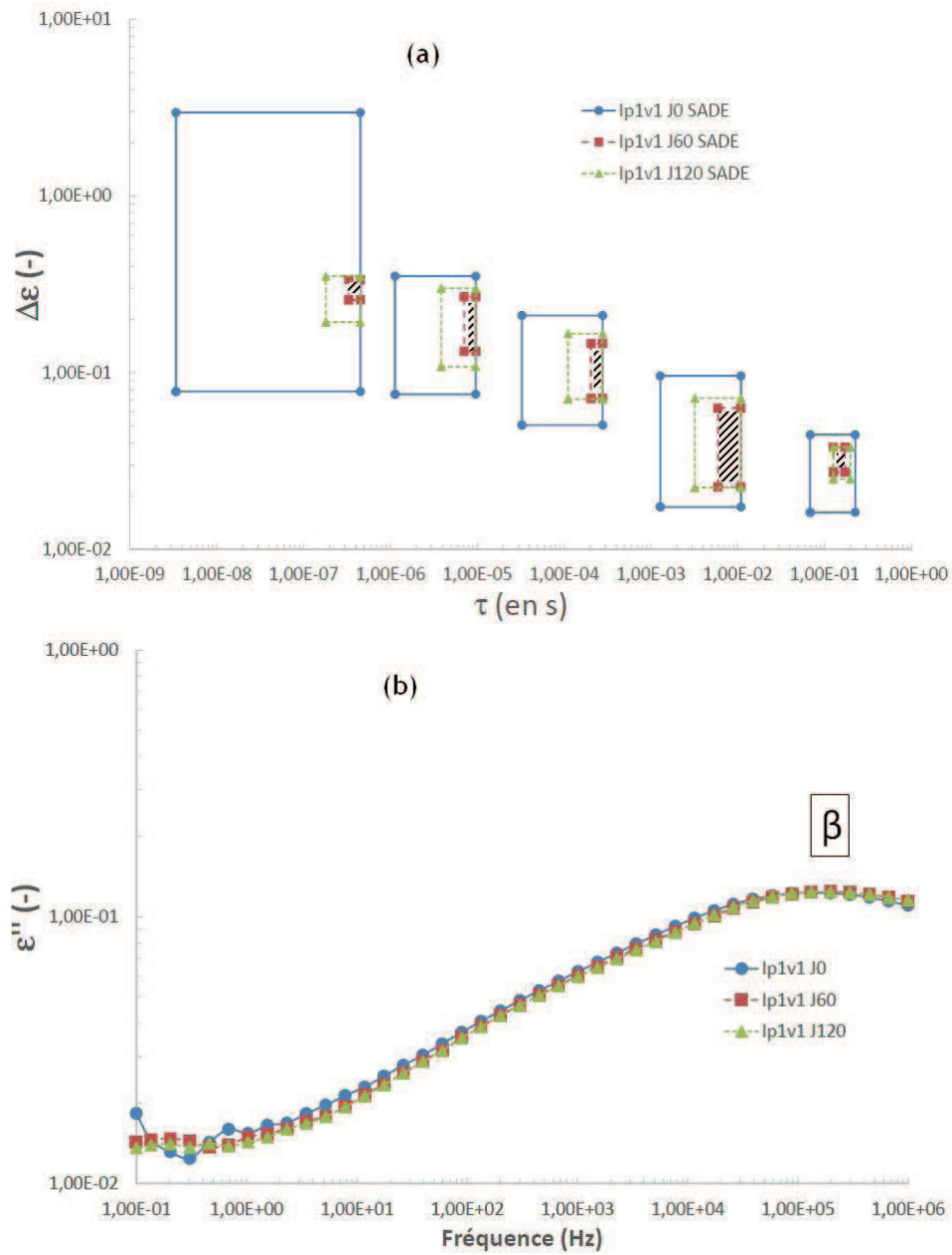


Figure 4.10 – (a) Relaxations de Debye (vecteurs d'intervalles de τ et de $\Delta\epsilon$) et (b) partie imaginaire de la permittivité diélectrique à 25 °C pour un système DGEBA-IPDA/aluminium avec interphase au cours du vieillissement "ambient" pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

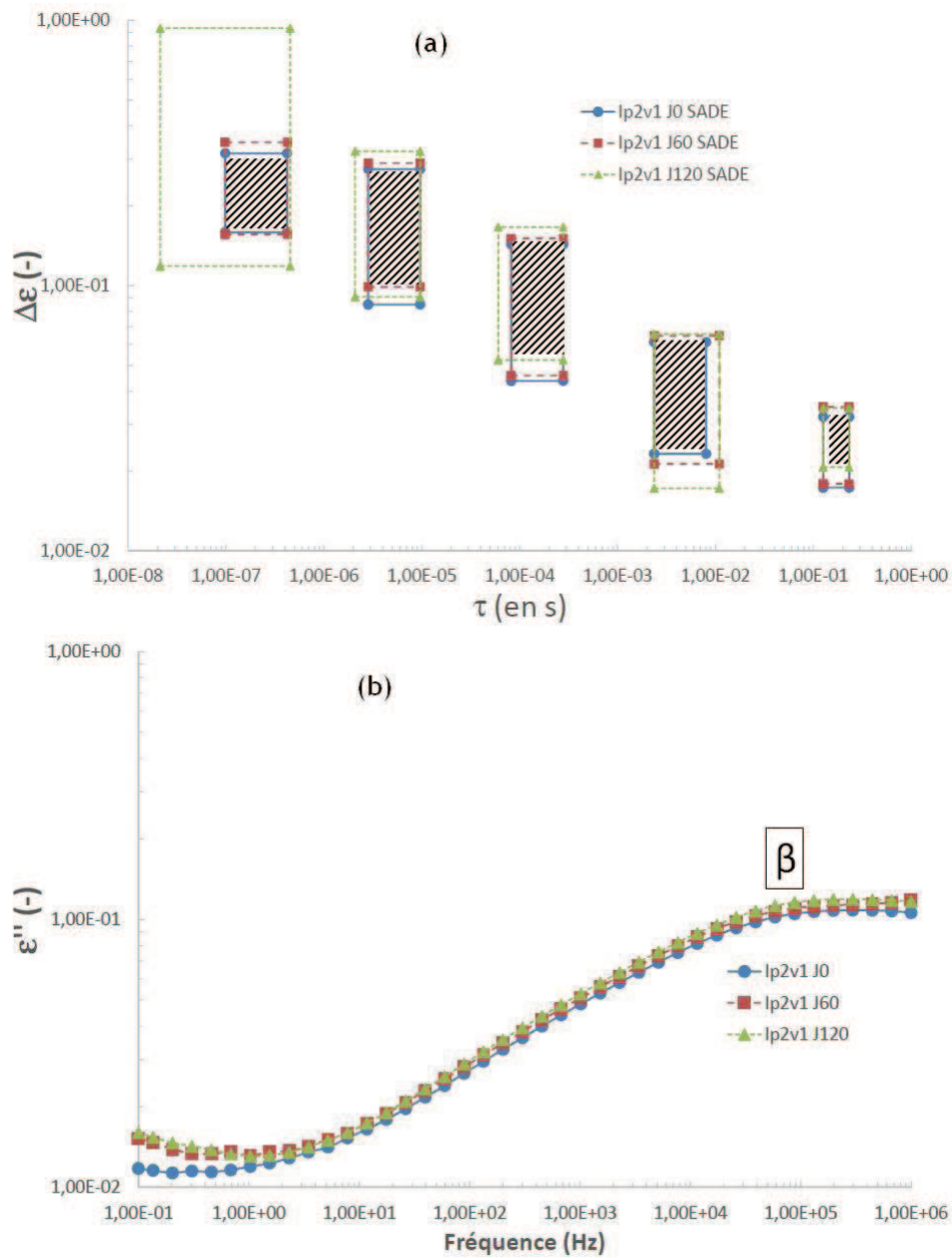


Figure 4.11 – (a) Relaxations de Debye (vecteurs d'intervalles de τ et de $\Delta\epsilon$) et (b) partie imaginaire de la permittivité diélectrique à 25 °C pour un système DGEBA-IPDA/aluminium sans interphase au cours du vieillissement "ambient" pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

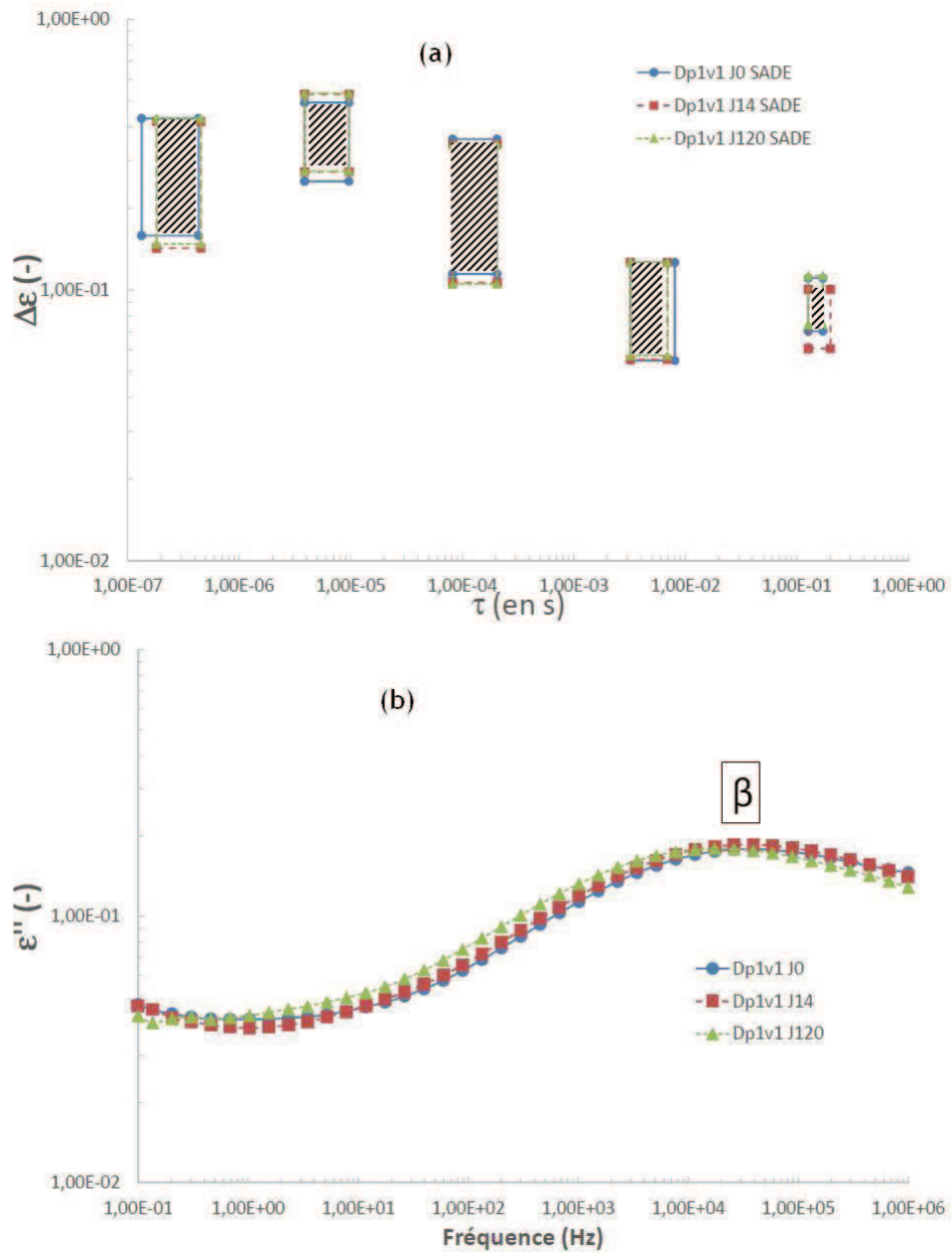


Figure 4.12 – (a) Relaxations de Debye (vecteurs d'intervalles de τ et de $\Delta\epsilon$) et (b) partie imaginaire de la permittivité diélectrique à 25 °C pour un système DGEBA-DETA/aluminium avec interphase au cours du vieillissement "ambient" pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

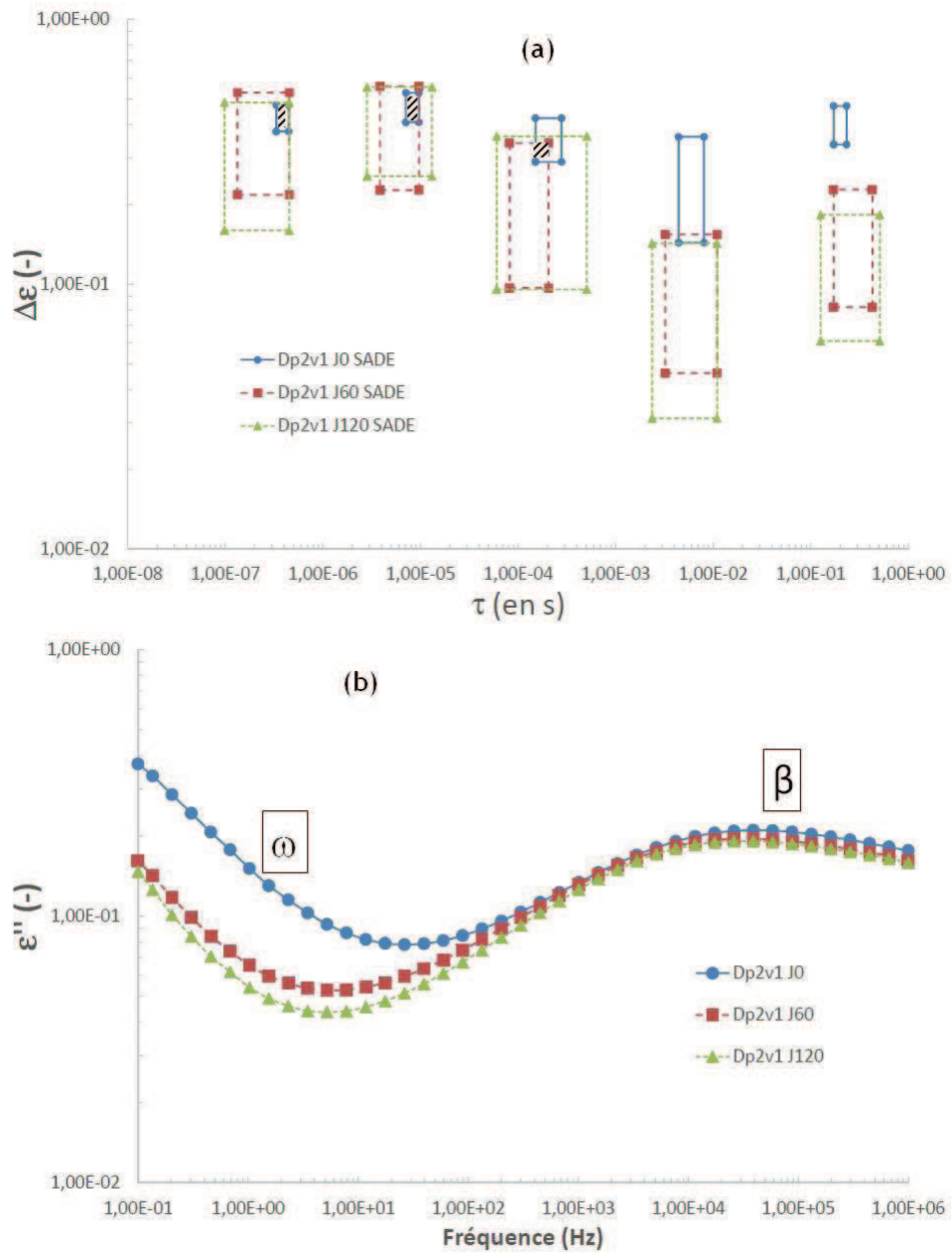


Figure 4.13 – (a) Relaxations de Debye (vecteurs d'intervalles de τ et de $\Delta\epsilon$) et (b) partie imaginaire de la permittivité diélectrique à 25 °C pour un système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase au cours du vieillissement "ambient" pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

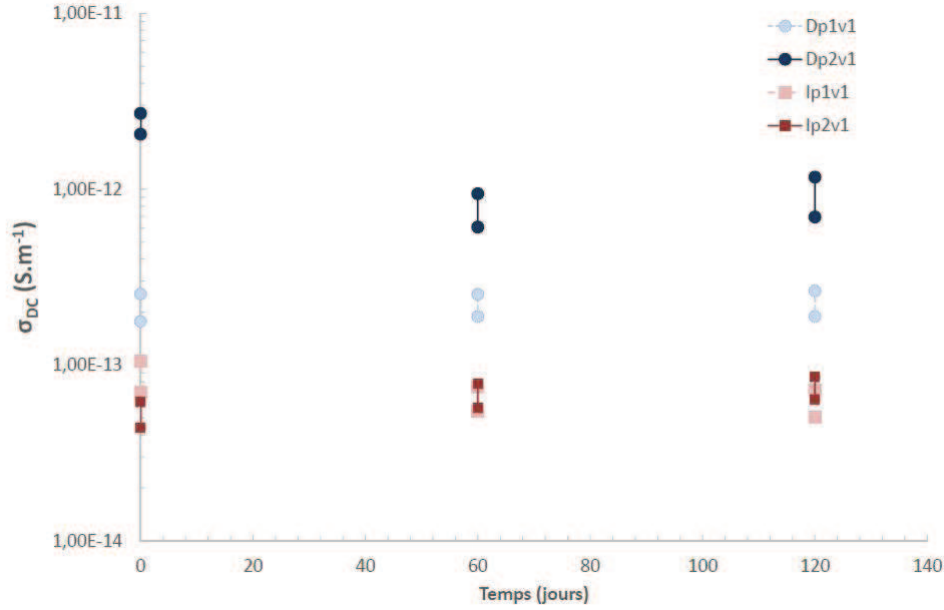


Figure 4.14 – Résultats obtenus par l’algorithme SADE pour la conductivité σ_{DC} pour les différents systèmes sandwich DGEBA-amine/aluminium polymérisés avec ou sans interphase, • système DGEBA-DETA avec interphase, • DGEBA-DETA sans interphase, ■ système DGEBA-IPDA avec interphase, ■ système DGEBA-IPDA sans interphase au cours du vieillissement "ambient".

La figure 4.14 représente l’évolution de la conductivité σ_{DC} pour les systèmes DGEBA-DETA/Al et DGEBA-IPDA/Al. On ne remarque pas de variation dans les résultats retrouvés par l’algorithme SADE au cours du vieillissement pour la conductivité σ_{DC} des échantillons DGEBA-IPDA et DGEBA-DETA avec interphase, une diminution de la conductivité est observée pour les échantillons DGEBA-DETA sans interphase. Cette diminution concorde avec la diminution de l’intensité $\Delta\epsilon$ de la relaxation de Debye aux hauts temps de relaxation (figure 4.13), et pour les différents temps de vieillissement, qui peut être observée sur la figure 4.13. Ceci confirme des résultats qui ont pu être obtenus pour l’analyse à l’état initial où nous avons une combinaison des diminutions de l’intensité des relaxations de Debye et de la conductivité qui étaient responsables de la diminution de la relaxation expérimentale observée à 25 °C et aux basses fréquences. La baisse de l’intensité de la relaxation de Debye montre une diminution de la mobilité des groupes diphénylpropanes. La diminution de la conductivité σ_{DC} peut provenir de deux phénomènes, soit de la plastification par l’humidité ambiante soit d’une diminution de la densité du réseau. La plastification reste quand même peu probable car celle-ci n’a pas été observée en DSC (on n’observe pas de diminution de la T_g).

Cette partie présentait l’étude de l’effet d’un vieillissement avec température et humidité non contrôlées sur la relaxation sous vitreuse ω à 25 °C. Pour les systèmes DGEBA-IPDA/Al (avec et sans interphase) et DGEBA-DETA/Al avec interphase, nous ne relevons aucune variation. Ce vieillissement n’influence pas cette relaxation. Cependant une augmentation

de la conductivité et de l'intensité des relaxations de Debye aux hauts temps de relaxations (deux dernières relaxations de Debye) a été observée dans le cas d'un échantillon DGEBA-DETA/Al sans interphase. De précédentes études n'ont montré aucune variation pour cette relaxation au cours du vieillissement [141] : ici la différence est faible mais bien significative (apport positif de la modélisation par SADE) car à la fois les intervalles de σ_{DC} et de $\Delta\epsilon$ aux basses fréquences ne se recoupent pas ce qui garantit la diminution significative de ces deux propriétés.

4.1.2.2 Effet sur la relaxation expérimentale β

Dans cette partie, l'effet du vieillissement "ambient" sur la relaxation expérimentale β sera étudié. Les groupes hydroxyéthers sont associés à cette relaxation expérimentale comme nous avons pu le voir dans le chapitre 3. Les températures correspondantes, pour lesquelles la relaxation est visible sont comprises entre 0 °C et -70 °C. Dans cette partie nous représenterons les spectres expérimentaux uniquement lorsqu'ils présenteront des différences significatives.

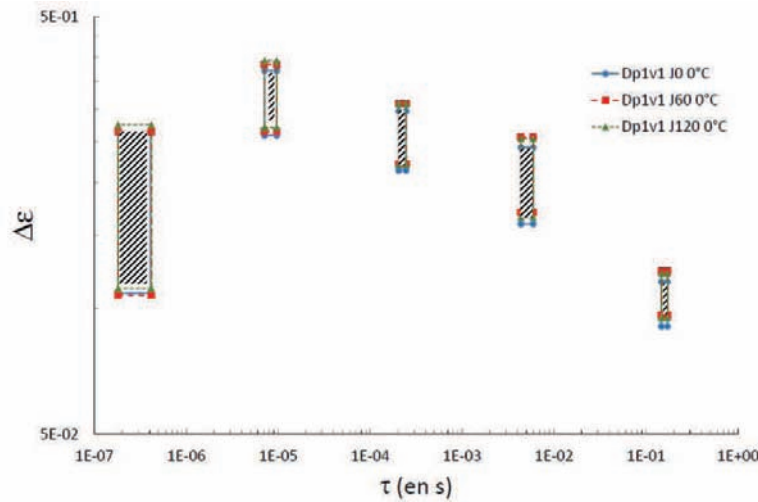


Figure 4.15 – Relaxations de Debye (vecteurs d'intervalles de τ et de $\Delta\epsilon$) pour un système DGEBA-DETA/aluminium avec interphase au cours du vieillissement "ambient" à 0 °C pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

Les figures 4.15, 4.16, 4.17 et 4.18 représentent les relaxations de Debye obtenues par l'algorithme SADE, pour des systèmes sandwich DGEBA-DETA/Al polymérisés avec interphase, à 0 °C, -20 °C, -50 °C et -70 °C respectivement au cours du vieillissement. Comme précédemment, les zones hachurées représentent le recouplement des vecteurs d'intervalles représentant les relaxations de Debye. Pour les systèmes DGEBA-DETA/Al avec interphase toutes relaxations de Debye (pour un même τ) présentent une zone hachurée signifiant que l'intensité des relaxations de Debye ainsi que leur position restent similaires au cours du vieillissement "ambient".

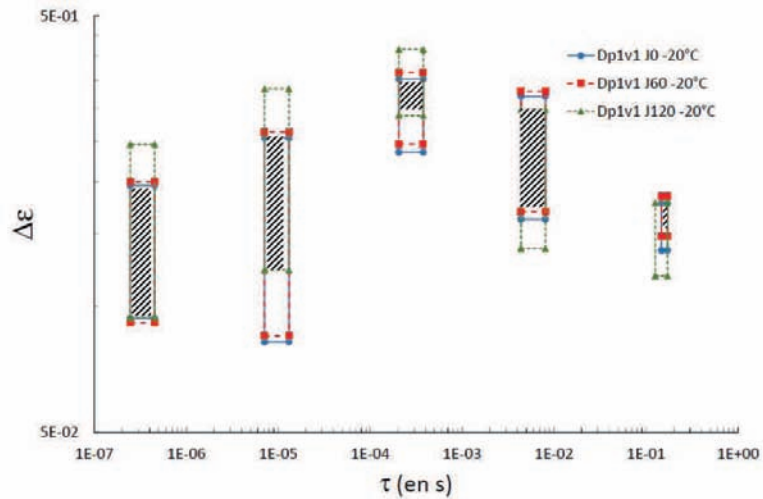


Figure 4.16 – Relaxations de Debye (vecteurs d'intervalles de τ et de $\Delta\epsilon$) pour un système DGEBA-DETA/aluminium avec interphase au cours du vieillissement "ambient" à -20°C pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

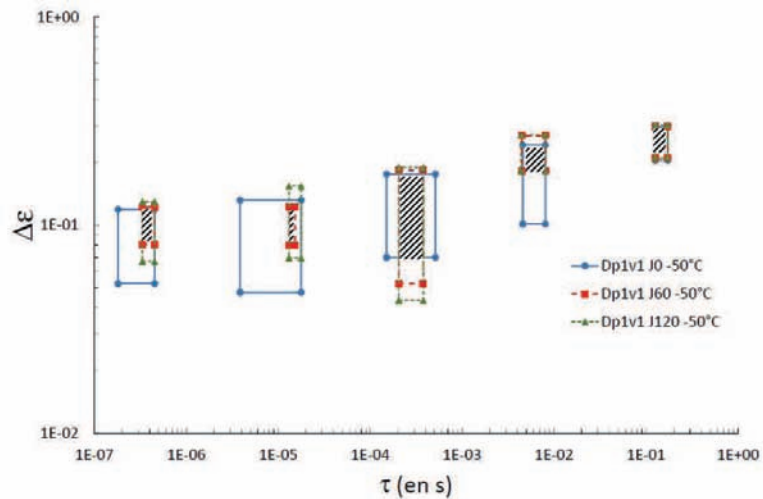


Figure 4.17 – Relaxations de Debye (vecteurs d'intervalles de τ et de $\Delta\epsilon$) pour un système DGEBA-DETA/aluminium avec interphase au cours du vieillissement "ambient" à -50°C pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

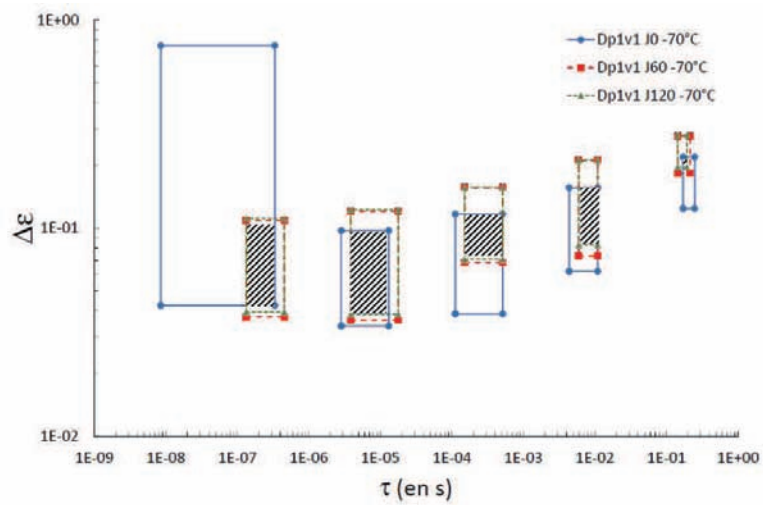


Figure 4.18 – Relaxations de Debye (vecteurs d'intervalles de τ et de $\Delta\epsilon$) pour un système DGEBA-DETA/aluminium avec interphase au cours du vieillissement "ambient" à $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

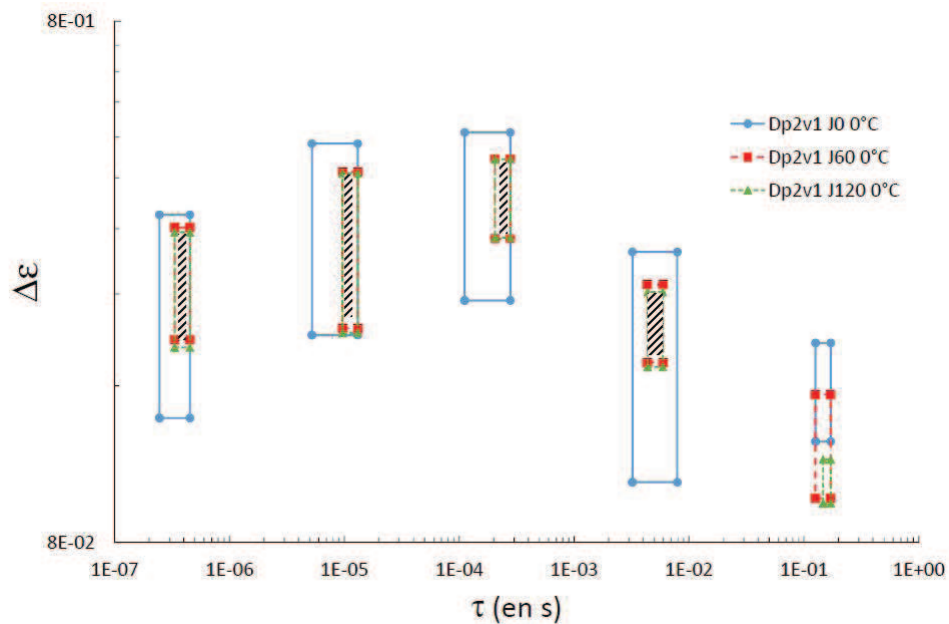


Figure 4.19 – Vecteurs d'intervalles représentant les résultats retrouvés par SADE pour un système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase au cours du vieillissement "ambient" à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

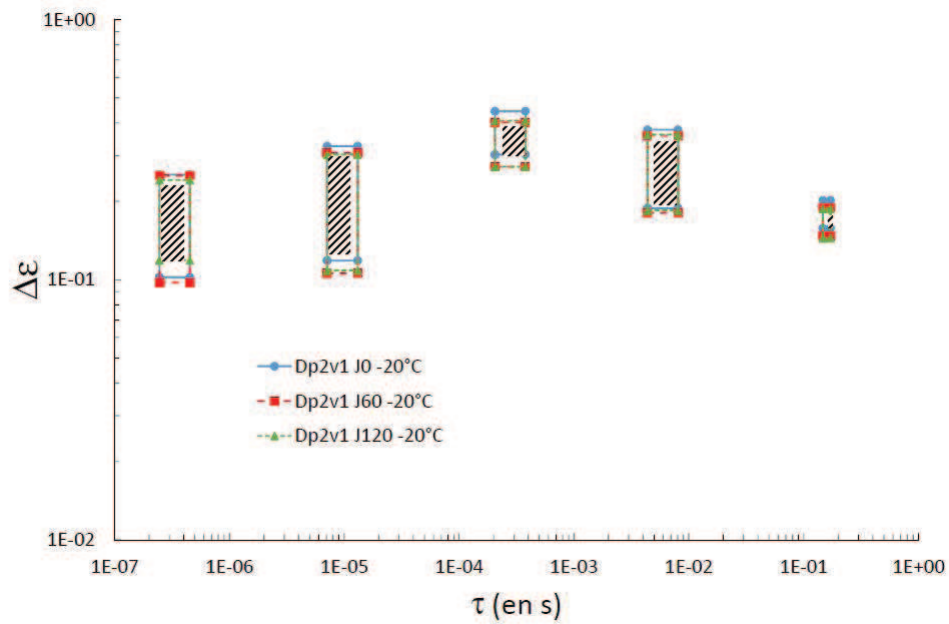


Figure 4.20 – Vecteurs d’intervalles représentant les résultats retrouvés par SADE pour un système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase au cours du vieillissement "ambient" à -20 °C pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

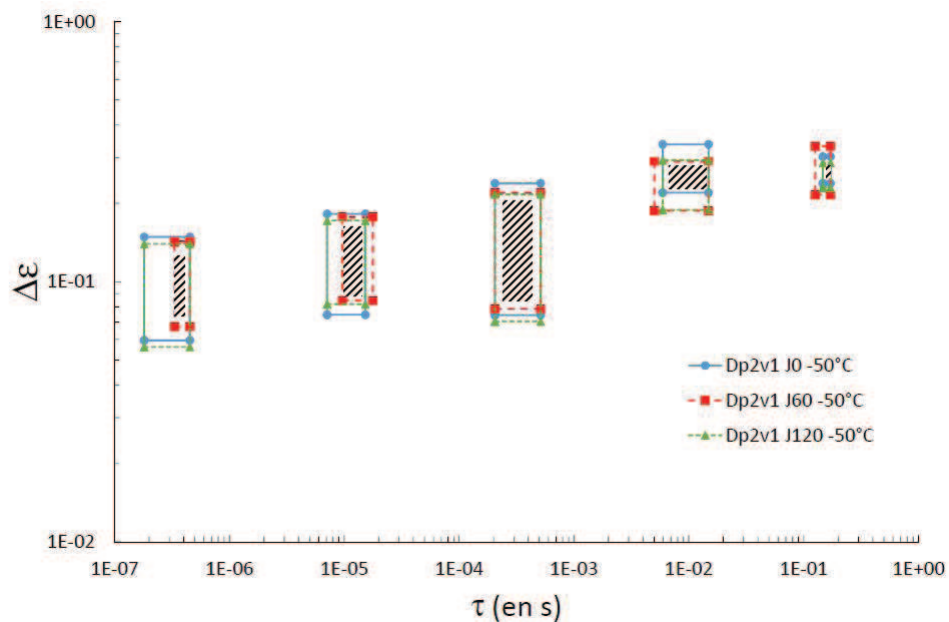


Figure 4.21 – Vecteurs d’intervalles représentant les résultats retrouvés par SADE pour un système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase au cours du vieillissement "ambient" à -50 °C pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

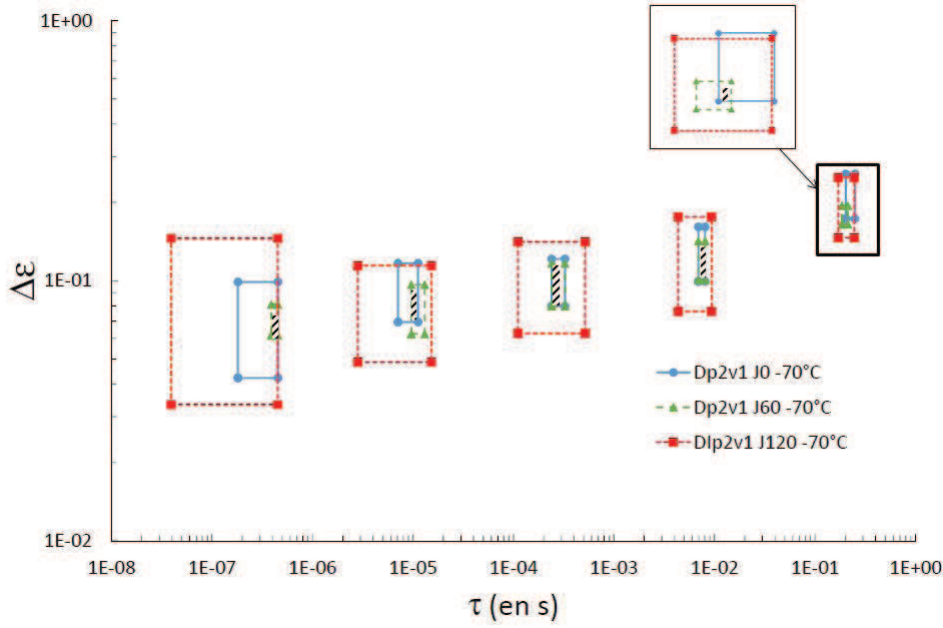


Figure 4.22 – Vecteurs d’intervalles représentant les résultats retrouvés par SADE pour un système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase au cours du vieillissement "ambient" à $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour trois durées différentes (J_0 , J_{60} et J_{120}).

Les figures 4.19, 4.20, 4.21 et 4.22 représentent les relaxations de Debye obtenues par l’algorithme SADE, pour des systèmes sandwich DGEBA-DETA/Al polymérisés sans interphase, à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivement au cours du vieillissement. Nous remarquons une différence dans l’intensité d’une relaxation de Debye (pas de zone hachurée) aux hauts temps de relaxation (figure 4.19). Cette différence peut venir de la différence observée à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur la figure 4.13. Comme précédemment le nombre minimal de relaxation de Debye reste inchangé, ainsi que les temps de relaxation τ .

Des résultats similaires ont été retrouvés pour les systèmes DGEBA-IPDA/Al avec ou sans interphase, avec des temps de relaxations fixes, des intensités semblables pour les relaxations de Debye au cours de vieillissement et un minimum de cinq relaxations de Debye.

Le tableau 4.1 représente les énergies d’activation (E_a) et les facteurs pré-exponentiels (τ_0) obtenus par régression linéaire via la Loi d’Arrhenius pour les systèmes DGEBA-DETA/Al avec et sans interphase et DGEBA-IPDA/Al avec et sans interphase respectivement. Nous remarquons que les valeurs des énergies d’activation ne semblent pas différer au cours de ce vieillissement pour la majorité des systèmes. Nous relevons cependant une diminution pour un système DGEBA-DETA/Al sans interphase à J_{60} avant de retrouver une valeur proche de celle de l’état initial 60 jours plus tard.

Les valeurs du facteur pré-exponentiel τ_0 restent toujours comprises entre 10^{-25} s et 10^{-18} s : nous avons donc toujours des valeurs que nous pouvons associer à l’effet vilebrequin du groupe glycidyl [130]. On observe de fortes variations pour le facteur pré-exponentiel τ_0 : cependant il ne semble pas avoir de comportement spécifique au cours du vieillissement.

CHAPITRE 4. SUIVI DES VIEILLISSEMENTS

Tableau 4.1 – Paramètres d'Arrhenius (E_a et τ_0) de la relaxation β , obtenus pour les différents systèmes étudiés lors du vieillissement "ambient" (v1) (température et humidité non contrôlées).

	interphase	Paramètres	J_0	J_{60}	J_{120}
DGEBA-DETA	oui	τ_0 (s)	$(1,1 \pm 0,2).10^{-21}$	$(2,6 \pm 0,6).10^{-23}$	$(2,1 \pm 0,5).10^{-22}$
		E_a (eV)	$0,85 \pm 0,06$	$1,00 \pm 0,04$	$0,9 \pm 0,1$
DGEBA-DETA	non	τ_0 (s)	$(2,5 \pm 0,2).10^{-23}$	$(6,0 \pm 0,6).10^{-18}$	$(8,5 \pm 0,2).10^{-22}$
		E_a (eV)	$0,96 \pm 0,08$	$0,67 \pm 0,09$	$0,87 \pm 0,07$
DGEBA-IPDA	oui	τ_0 (s)	$(2,9 \pm 0,2).10^{-18}$	$(4,2 \pm 0,5).10^{-20}$	$(2,05 \pm 0,2).10^{-21}$
		E_a (eV)	$0,84 \pm 0,09$	$0,78 \pm 0,08$	$0,84 \pm 0,06$
DGEBA-IPDA	non	τ_0 (s)	$(2,3 \pm 0,2).10^{-21}$	$(1,4 \pm 0,2).10^{-21}$	$(2,1 \pm 0,5).10^{-22}$
		E_a (eV)	$0,84 \pm 0,09$	$0,84 \pm 0,06$	$0,88 \pm 0,06$

Tableau 4.2 – Paramètre ε_∞ obtenus pour les différents systèmes étudiés pour le vieillissement "ambient" (v1) (température et humidité non contrôlées) à -50 °C.

	Interphase	ε_∞		
		J_0	J_{60}	J_{120}
DGEBA-DETA	oui	[3,05 ; 3,15]	[3,13 ; 3,22]	[3,12 ; 3,34]
DGEBA-DETA	non	[2,99 ; 3,21]	[2,99 ; 3,07]	[2,95 ; 3,07]
DGEBA-IPDA	oui	[2,92 ; 3,01]	[2,90 ; 2,99]	[2,91 ; 2,99]
DGEBA-IPDA	non	[2,71 ; 2,79]	[2,70 ; 2,77]	[2,72 ; 2,80]

Le tableau 4.2 représente le paramètre ε_∞ pour les systèmes DGEBA-DETA/Al avec et sans interphase et DGEBA-IPDA/Al avec et sans interphase. Nous remarquons que les valeurs de ce paramètres ne varient pas au cours de ce vieillissement pour les systèmes étudiés.

Dans cette partie nous avons étudié l'effet d'un vieillissement "ambient" (température et humidité non contrôlée) sur la relaxation β . Pour les différents systèmes étudiés nous remarquons que l'algorithme SADE retrouve toujours un nombre minimal de cinq relaxations de Debye, avec des temps de relaxation fixes. Au cours du vieillissement aucune variation des intensités des relaxations de Debye ou de la relaxation expérimentale n'a été relevée. Pour les paramètres d'Arrhénius nous n'observons pas de variation pour l'énergie d'activation, excepté pour un échantillon DGEBA-DETA/Al avec interphase après 60 jours où une diminution a été relevée. Des variations sur le facteurs pré-exponentiel τ_0 sont observées mais celui-ci ne semble pas avoir un comportement spécifique au cours du vieillissement. L'algorithme SADE permet de considérer les petites variations des propriétés comme non significatives en trouvant des zones de recouvrement sur les vecteurs d'intervalles variant au cours du temps.

4.2 Vieillissement hygrothermique

4.2.1 Analyses destructives

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus pour des analyses de DSC, flexion trois points et spectroscopie infra-rouge faites pendant le vieillissement hygrothermique. L'état initial de nos vieillissements est toujours celui qui a été étudié au chapitre 3. L'environnement des échantillons possédant un fort taux d'humidité ($> 85\%$ RH), la prise en eau a été relevée pour le vieillissement hygrothermique.

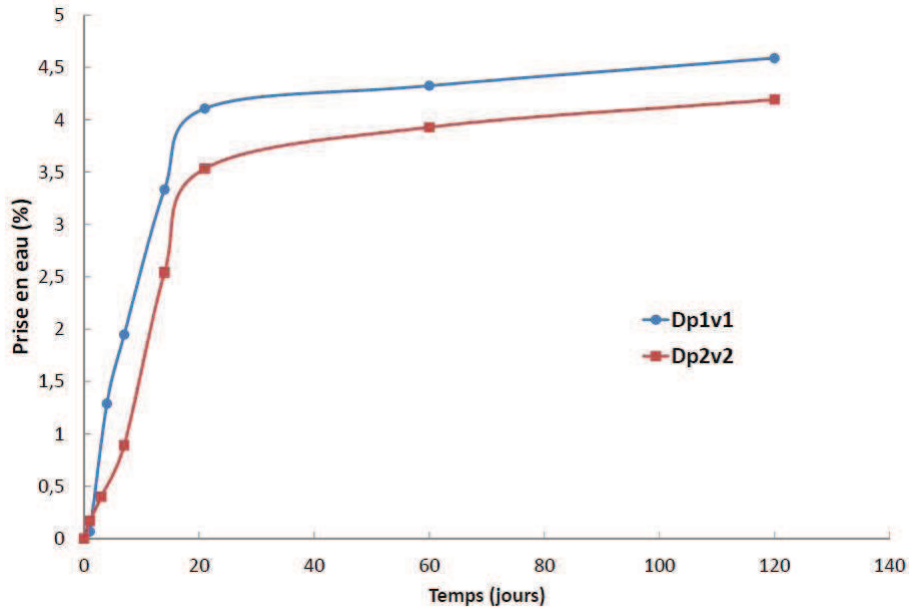


Figure 4.23 – Prise en eau pour un échantillon DGEBA-DETA/aluminium avec interphase (●) et sans interphase (■) en milieu humide pour une température de $6 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une humidité relative $> 85\%$.

$$\%_{eau} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (4.1)$$

avec m_t correspondant à la masse de l'adhésif (plot + revêtement) à un temps t et m_0 correspondant à la masse de l'échantillon à l'état initial.

La figure 4.23 présente le pourcentage massique de prise en eau (calculé selon l'équation 4.1) d'un échantillon DGEBA-DETA/Al avec interphase et avec revêtement représenté sur la figure 2.5. Sur cette figure on remarque une rapide augmentation de la prise en eau dans l'échantillon durant les premiers jours avant de ralentir fortement aux alentours de 20 jours en milieu humide (taux d'humidité compris entre 85% et 100%). Le gain massique maximal obtenu dans nos conditions expérimentales est de $4,6 \pm 0,05\%$ après 120 jours pour une température de $6 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. De plus, on remarque que la prise en eau de l'échantillon continue à augmenter légèrement au niveau du palier, *i.e.* après 20 jours : la saturation en

eau n'a pas été atteinte en 120 jours. Lorsque les échantillons ont été séchés dans une étuve nous avons retrouvé une masse égale à celle mesurée du départ (à $t = 0$), signifiant ainsi une désorption totale de l'eau. Ces résultats sont en accord avec la littérature où les prises en eau pour des systèmes polyépoxydes présentent des gains massiques compris entre 4 et 6 % pour des vieillissements entre 20 et 90 jours [62, 65, 70, 79]. On remarque également que la prise en eau des échantillons avec interphase est supérieure à celle des échantillons sans interphase. Ce résultat était attendu car les échantillons avec interphase sont moins réticulés (cf § 1.1) et donc plus aptes à absorber l'eau [62].

Tableau 4.3 – Prise en eau au bout de 120 jours des différents systèmes DGEBA-amine/aluminium obtenus pendant le vieillissement hygrothermique.

Échantillon		Prise en eau (% pds)
DGEBA-DETA	avec interphase	$4,6 \pm 0,05$
	sans interphase	$4,3 \pm 0,03$
DGEBA-IPDA	avec interphase	$4,4 \pm 0,04$
	sans interphase	$4,2 \pm 0,05$

Le tableau 4.3 présente les différents résultats en absorption d'eau par les différents systèmes. On remarque que le pourcentage de prise en eau pour les différents échantillons est compris entre 4 % et 5 % au bout de 120 jours en milieu humide. De plus, quelle que soit l'amine utilisée, les échantillons avec interphase ont tendance à absorber plus d'eau que ceux sans interphase. Ceci a été expliqué précédemment dans le cas de la DETA et peut donc être généralisé : les systèmes sans interphase possèdent un volume accessible aux molécules d'eau plus faible que les systèmes avec interphase. Lors de précédentes études des réseaux DGEBA-DETA des faibles et des hautes densités de réticulation en milieu humide ont été étudiées. Les résultats sont semblables aux nôtres pour le gain massique avec une prise en eau comprise entre 4 et 5 % pour les deux types de réseaux (et un gain massique supérieur pour les réseaux de faible densité de réticulation comparé à ceux de forte densité) [62].

Au moyen de la DSC, nous allons suivre les évolutions des T_g pour les différents systèmes. Dans cette partie les deux cycles de chauffe effectués au cours des expériences de DSC seront présentés en raison de différences entre les valeurs des T_g relevées au premier et second passage. Le second cycle de chauffe devrait nous indiquer si le vieillissement est irréversible, et donc chimique, lorsque la T_g ne retrouve pas sa valeur initiale et réversible, et donc physique, lorsque la T_g retrouve sa valeur initiale (la valeur initiale correspond à celle qui a été relevée au chapitre 3).

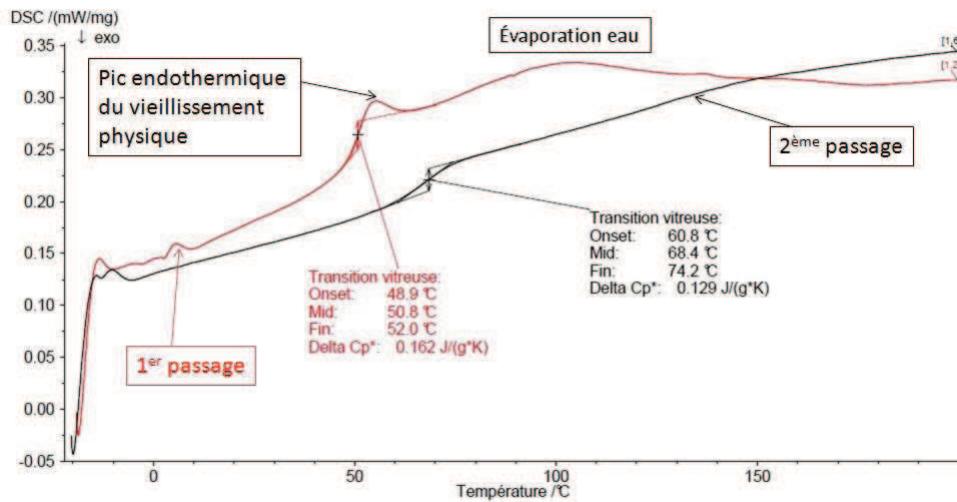


Figure 4.24 – Thermogramme DSC pour un système DGEBA-DETA/aluminium avec interphase pour un revêtement d’une épaisseur de 250 μm après 120 jours de vieillissement hygrothermique.

La figure 4.24 montre les T_g au premier et second passage pour un échantillon DGEBA-DETA/Al avec interphase. Nous remarquons l’évolution de la T_g entre les deux passages. Nous allons donc différencier la T_g obtenue au premier passage de celle obtenue au second passage. Nous pouvons également observer l’évaporation de l’eau à 100 °C lors du premier passage. Celle-ci a disparu au second passage. De plus, lors du premier cycle de chauffe, on peut remarquer un pic endothermique juste après la T_g représentant le vieillissement physique par relaxation structurale (donc réversible). Enfin, un large pic endothermique prend place aux alentours de 100 °C, représentant l’eau absorbée par l’échantillon au cours du vieillissement hygrothermique. Le pic à 100 °C disparaît car l’eau s’est évaporée lors du premier cycle de chauffe (le cycle va jusqu’à un maximum de 200 °C) : nous n’avons donc plus d’eau lors du second passage en DSC. De même, le pic caractérisant le vieillissement physique par relaxation structurale a disparu car ce phénomène était réversible [61]. Enfin nous pouvons voir une différence entre la T_g au premier et second passage. La présence d’eau dans nos systèmes entraîne une diminution irréversible de la T_g : ce résultat rejoint d’autres observations qui ont pu être faites par divers auteurs [62, 69, 96]. Nous avons vu au cours du chapitre 1 que l’eau pouvait entraîner un vieillissement irréversible des réseaux, en plus du gonflement (réversible). L’eau a ainsi rompu des liaisons covalentes (par le phénomène d’hydrolyse), dégradant le réseau polymère et abaissant sa T_g de manière irréversible, ce que nous pouvons observer lors du second cycle de chauffe en DSC.

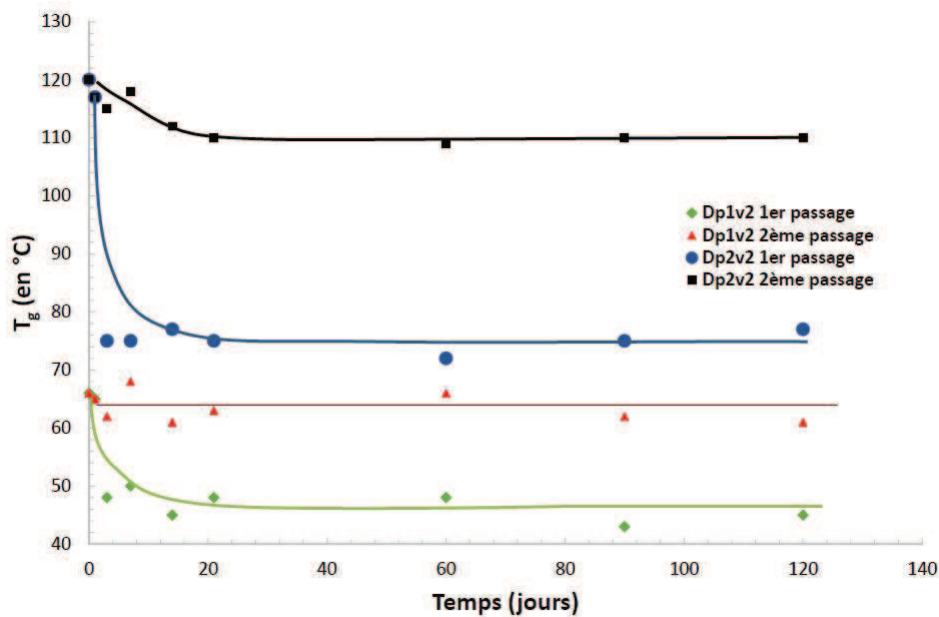


Figure 4.25 – Température de transition vitreuse des systèmes DGEBA-DETA/aluminium (revêtement d’une épaisseur de 250 μm) avec et sans interphase pour le premier et second passage au cours du vieillissement hygrothermique, \blacklozenge interphase au premier passage, \blacktriangle interphase au second passage, \bullet sans interphase au premier passage, \blacksquare sans interphase au second passage. Les courbes en trait plein ne sont que des guides visuels.

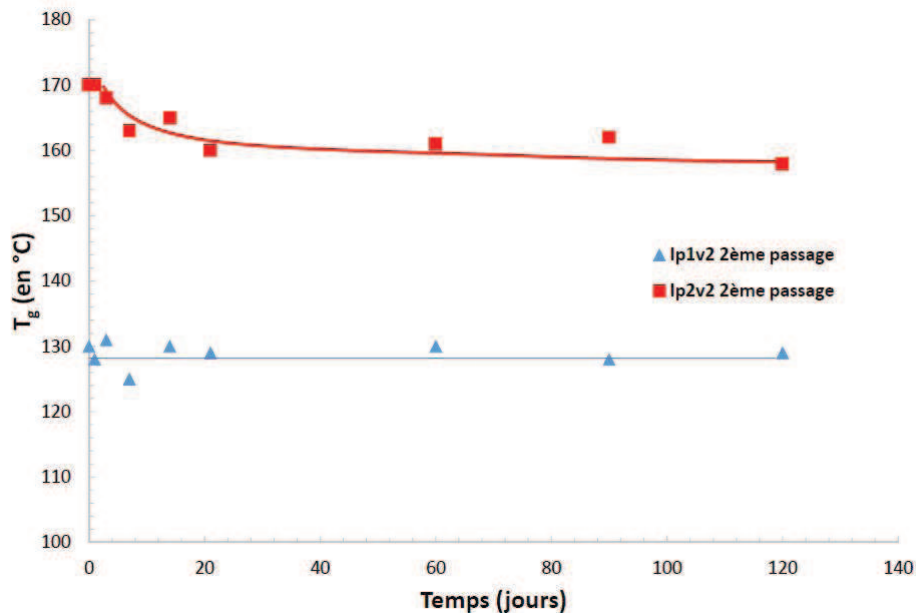


Figure 4.26 – Températures de transition vitreuse des systèmes DGEBA-IPDA/aluminium au cours du vieillissement hygrothermique : système avec (\blacktriangle) et sans (\blacksquare) interphase.

Les figures 4.25 et 4.26 représentent les T_g principales (car nous verrons plus loin que pour certains systèmes une seconde T_g apparaît) obtenues en DSC pour les différents systèmes DGEBA-DETA avec ou sans interphase pour les deux passages (figure 4.25) et uniquement le second passage pour le système DGEBA-IPDA (figure 4.26). Nous n'avons malheureusement pas pu relever les T_g , lors du premier passage, pour les systèmes DGEBA-IPDA, la T_g étant masquée par l'évaporation de l'eau. Nous n'avons donc pu que reporter les T_g obtenues au second passage après évaporation de l'eau. Cette prise en eau n'a pas été remarquée dans le cas du vieillissement "ambient" (qui a été fait à humidité non contrôlée comprise entre 40 et 90 % d'humidité et à température ambiante permettant donc une désorption d'eau éventuellement absorbée). Sur la figure 4.25, le premier passage présente une diminution de la T_g au cours du vieillissement, que le système possède ou non une interphase. Par contre, au second passage, seul le système sans interphase voit sa T_g diminuer au cours du vieillissement : le système DGEBA-DETA avec interphase retrouve une T_g constante au second passage et le vieillissement subit était donc réversible. Sur la figure 4.26 pour le polymère DGEBA-IPDA, on observe comme dans le polymère DGEBA-DETA que le système avec interphase retrouve une T_g constante au second passage, quelle que soit la durée du vieillissement alors que le système sans interphase a été dégradé de manière irréversible par le vieillissement : sa T_g diminue avec le vieillissement. Il semblerait donc que l'interphase ait un rôle protecteur dans nos systèmes. Nous verrons si le même phénomène est observé pour les résultats d'adhérence (flexion trois points).

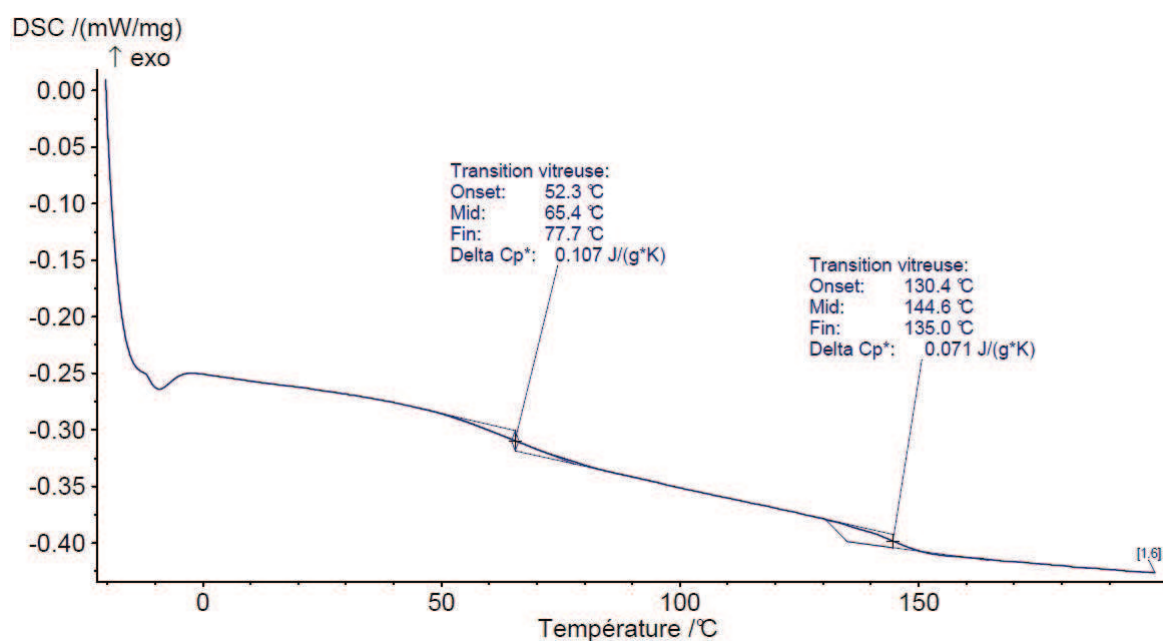


Figure 4.27 – Thermogramme DSC pour un échantillon DGEBA-DETA/aluminium sans interphase, au cours d'un vieillissement hygrothermique (J_{120}), présentant deux T_g au second passage.

Tableau 4.4 – Valeurs des T_g du système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase obtenues lors du second passage en DSC pendant le vieillissement hygrothermique.

	J ₀	J ₁	J ₃	J ₇	J ₁₄	J ₂₁	J ₆₀	J ₉₀	J ₁₂₀
T_{g1} (°C)	120	117	125	125	130	120	118	117	120
T_{g2} (°C)	-	-	-	52	55	48	53	52	52

Le thermogramme de la figure 4.27 représente le second cycle en DSC d'un échantillon DGEBA-DETA/aluminium sans interphase au bout de 120 jours de vieillissement hygrothermique. Nous pouvons observer l'apparition d'une seconde T_g pour ce système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase. Les valeurs des deux T_g observées pour ce type de systèmes ont été reportées dans le tableau 4.4 : on remarque que la seconde T_g , notée T_{g2} , apparaît dès le septième jour de vieillissement en milieu humide.

De plus, la T_{g2} (seconde T_g à apparaître) a des valeurs plus faibles que la T_g obtenue au second passage (70 °C de différence en moyenne). Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature [62, 63, 69]. Lors de cette étude, la T_{g2} n'a été relevée que dans le cas des systèmes DGEBA-DETA/Al sans interphase. Ceci serait dû à la formation d'une nouvelle phase amorphe indiquant ainsi une modification de la structure du polymère.

Il faut noter que ce système était le seul à avoir subi un vieillissement irréversible (figure 4.25) : l'apparition de ce nouveau réseau est donc bien lié au phénomène d'hydrolyse évoqué précédemment.

Les figures 4.28 et 4.29 représentent l'adhérence au cours du vieillissement hygrothermique pour les différentes polymérisations des systèmes DGEBA-DETA/Al pour les plots seuls ou avec revêtement. Pour les échantillons DGEBA-DETA avec interphase (représentés par ▲ sur les figures 4.28 et 4.29), on remarque une augmentation de l'adhérence jusqu'à J₂₁ avant de diminuer et de retrouver une adhérence du même ordre de grandeur qu'à l'état initial, comme nous avons pu le relever dans la littérature [69]. Par contre, les échantillons polymérisés sans interphase (figures 4.28 et 4.29) voient leur adhérence diminuer tout au long du vieillissement. L'interphase semblerait donc protéger les échantillons d'une perte d'adhérence comme elle a semblé protéger précédemment la matrice polymère de toute détérioration chimique (T_g inchangée au second passage, figure 4.25).

Les figures 4.30 et 4.31 représentent les résultats d'adhérence obtenus au cours du vieillissement hygrothermique pour les différentes polymérisations des systèmes DGEBA-IPDA/Al pour les plots seuls ou avec revêtement. Les systèmes DGEBA-IPDA/Al avec interphase ne présentent pas de changement dans leurs propriétés d'adhérence au cours de ce vieillissement, contrairement aux échantillons polymérisés sans interphase qui présentent une diminution de leur adhérence au cours de ce vieillissement. Comme dans les systèmes à base de DETA, les résultats obtenus pour les échantillons avec raidisseur ou avec revêtement présentent tous les deux une diminution de la force maximale à la rupture F_{max} de 30 N entre J₀ et J₁₂₀.

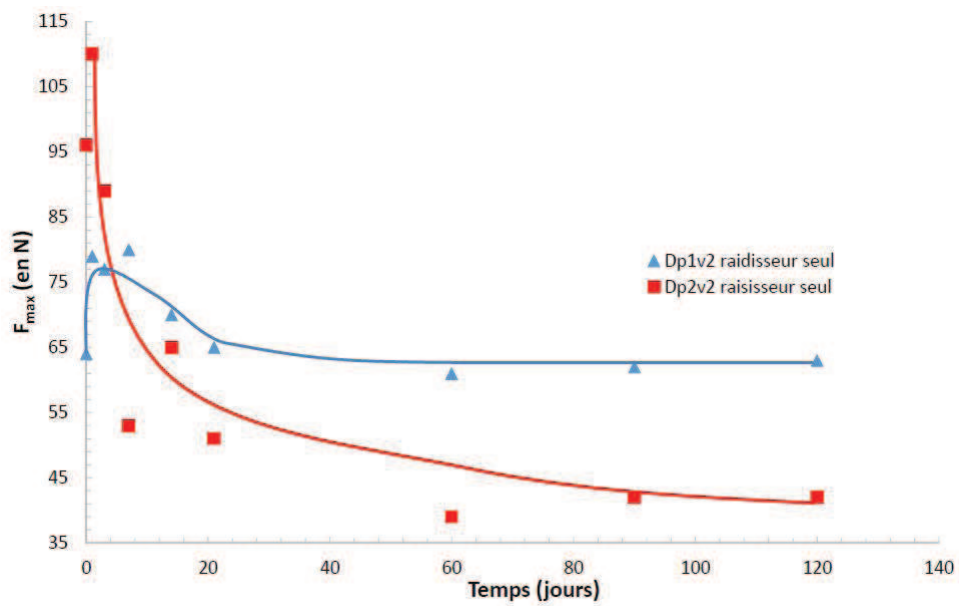


Figure 4.28 – Adhérence pour les systèmes DGEBA-DETA/aluminium avec (▲) et sans (■) interphase et avec raidisseur seul au cours du vieillissement hygrothermique. Les courbes en trait plein ne sont que des guides visuels.

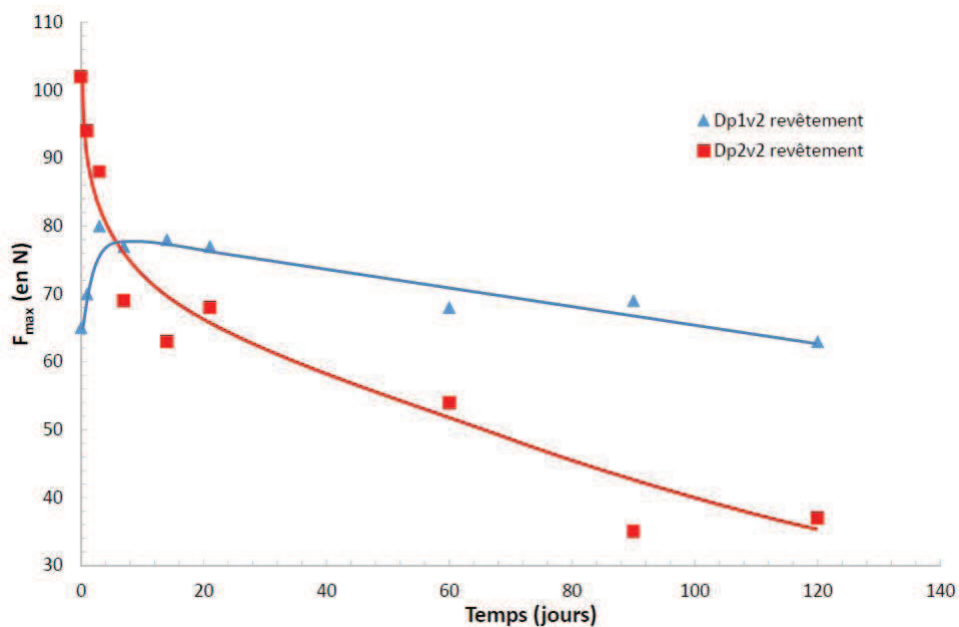


Figure 4.29 – Adhérence pour les systèmes DGEBA-DETA/aluminium avec (▲) et sans (■) interphase et avec revêtement au cours du vieillissement hygrothermique. Les courbes en trait plein ne sont que des guides visuels.

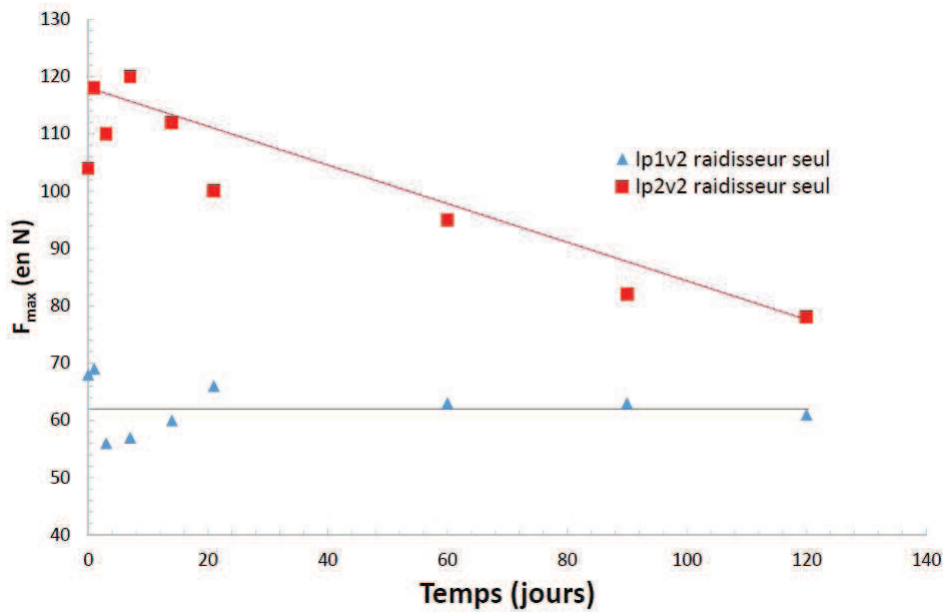


Figure 4.30 – Adhérence pour les systèmes DGEBA-IPDA/aluminium avec (▲) et sans (■) interphase et avec raidisseur seul au cours d'un vieillissement hygrothermique. Les courbes en trait plein ne sont que des guides visuels.

La diminution de l'adhérence de systèmes adhésif/métal a déjà été observé dans la littérature [142–144].

Pour tenter d'expliquer ces différences entre les systèmes avec et sans interphase, et cette protection des échantillons induite par la formation de l'interphase, des mesures de spectroscopie FTIR vont maintenant être présentées. Comme précisé précédemment, cette méthode va nous permettre d'inspecter la composition chimique de nos échantillons aux interphases. Nous allons pouvoir ainsi remonter à l'épaisseur des interphases ainsi qu'à leur composition chimique et ainsi voir si l'environnement utilisé pour le vieillissement a eu un effet sur ces paramètres.

En spectroscopie infra-rouge le vieillissement en milieu humide n'a pas affecté les interphases : leurs épaisseurs sont restées de 300 μm pour les deux systèmes DGEBA-amine/Al. Les bandes référence (à 4623 cm^{-1}), époxyde (à 4530 cm^{-1} pour les interphases DGEBA-DETA) et amines (6500 cm^{-1} pour les interphases DGEBA-IPDA) restent inchangées et sont toujours présentes tout au long du vieillissement. Cependant nous pouvons noter des variations sur un des systèmes étudiés, ainsi que sur d'autres bandes.

La figure 4.32 présente les résultats obtenus en spectroscopie proche infra-rouge pour un échantillon DGEBA-DETA/Al sans interphase. Nous pouvons voir la présence de la bande référence à 4623 cm^{-1} et à J_0 l'absence de bande époxyde à 4530 cm^{-1} , ce qui montre l'absence d'interphase. Au cours du vieillissement nous pouvons voir apparaître une bande à 4530 cm^{-1} : cette apparition se fait à partir de J_7 , ce qui correspond à l'apparition de la seconde T_g sur ces mêmes échantillons. Nous ne remarquons pas d'apparition de cette bande

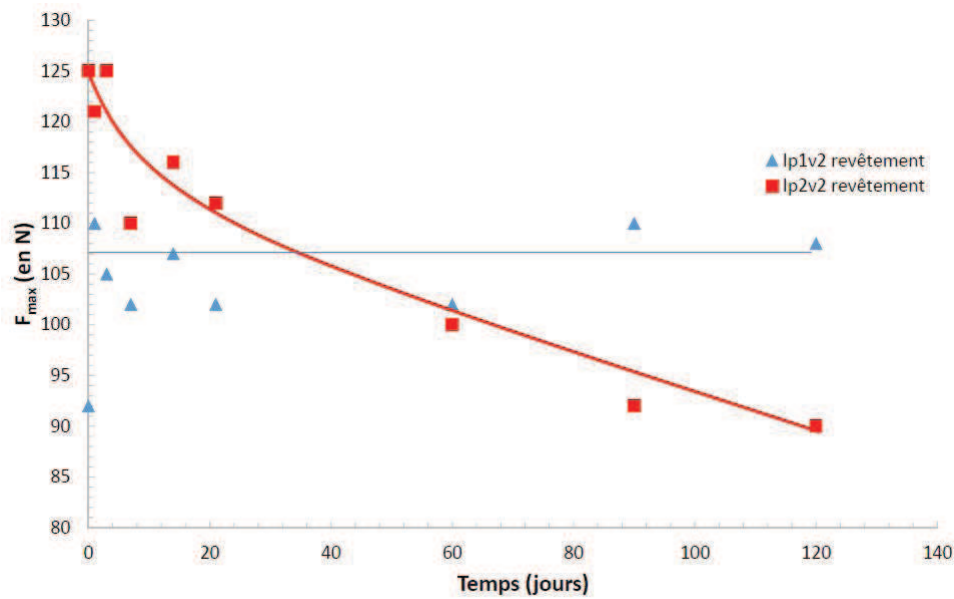


Figure 4.31 – Adhérence pour les systèmes DGEBA-IPDA/aluminium avec (\blacktriangle) et sans (\blacksquare) interphase et avec revêtement au cours du vieillissement hygrothermique. Les courbes en trait plein ne sont que des guides visuels.

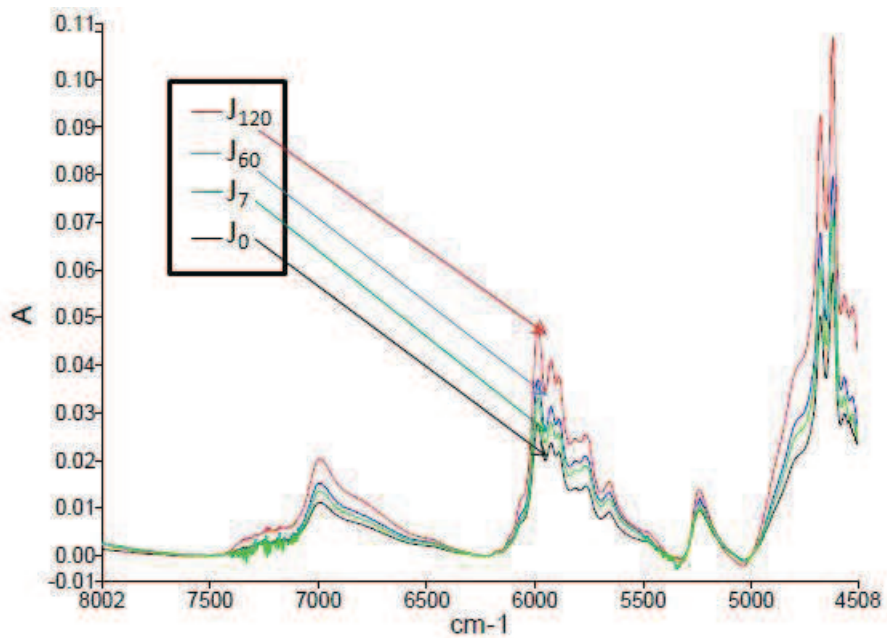


Figure 4.32 – Spectre obtenu dans le proche infra-rouge pour un échantillon DGEBA-DETA/aluminium sans interphase en milieu humide à différents temps de vieillissement.

pour les autres systèmes qui présentent l'absence d'une seconde T_g : nous pouvons donc mettre ce résultat en parallèle avec la diminution de la T_g qui a été observée dans le cas de systèmes DGEBA-DETA/Al sans interphase.

Pour tous les systèmes DGEBA-amine et quelle que soit la polymérisation, nous observons aussi une augmentation de la bande des groupes hydroxyles (7000 cm^{-1}) ainsi que de la bande à 5240 cm^{-1} caractéristique de l'absorption de l'eau : cette augmentation a été observée en faisant le ratio entre les bandes étudiées et la bande référence à 4623 cm^{-1} . Nous observons ce phénomène pour tous les échantillons ayant été vieillis dans un environnement humide. Cette tendance a déjà été observée dans la littérature [131].

Nous avons vu dans cette partie les effets du vieillissement hygrothermique sur les tests destructifs. Pour les résultats obtenus en adhérence nous avons un comportement similaire pour les systèmes étudiés. Les systèmes avec interphase présentent une meilleure tenue en milieu humide que les systèmes sans interphase (observations déjà effectuées dans le cas de systèmes DGEBA-IPDA [142]) : en effet, nous n'observons pas de variation significative de l'adhérence pour les systèmes présentant une interphase, contrairement aux échantillons sans interphase qui présentent une forte diminution de l'adhérence (30 N dans le cas des systèmes DGEBA-IPDA, et 50 N dans le cas des systèmes DGEBA-DETA). Concernant les résultats obtenus en DSC, nous avons pu voir une différence importante entre les T_g relevées lors du premier passage et lors du second passage. Dans le cas des systèmes avec interphase ce phénomène est réversible avec des T_g semblables aux T_g à l'état initial et à celles retrouvées pour un vieillissement "ambient" après évaporation de l'eau. Par contre, dans le cas des échantillons sans interphase, on remarque un caractère irréversible du vieillissement avec des T_g qui diminuent après évaporation de l'eau pour les deux systèmes étudiés. De plus, l'apparition d'une seconde T_g a aussi été mise en évidence pour des systèmes DGEBA-DETA/Al sans interphase. L'humidité n'a pas eu d'influence sur les épaisseurs des interphases : celles-ci restent constantes à $300\text{ }\mu\text{m}$. Nous noterons cependant l'apparition d'une bande à 4530 cm^{-1} pour les systèmes DGEBA-DETA/Al sans interphase. En milieu humide l'interphase présente donc un rôle protecteur dans les systèmes étudiés. Si on compare les deux systèmes, dans les deux cas nous observons une diminution de l'adhérence dans les systèmes sans interphase. Hors nous n'avons de signature FTIR d'une dégradation que dans le cas des systèmes DGEBA-DETA (apparition d'une bande à 4530 cm^{-1} en FTIR).

4.2.2 Spectroscopie diélectrique

4.2.2.1 Effets sur les relaxations expérimentales sous-vitreuses à 25 °C

Nous allons étudier l'effet de l'humidité sur la relaxation expérimentale sous-vitreuse ω à 25 °C. Ce phénomène expérimental a été associé à l'effet des groupements diphenylpropanes ainsi qu'à la conductivité.

La figure 4.33 représente la partie imaginaire du spectre diélectrique et les relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE pour un système DGEBA-DETA/Al avec interphase pour un vieillissement hygrothermique. Les données expérimentales montrent une augmentation de l'intensité aux basses fréquences (relaxation sous-vitreuse à 25 °C) et une

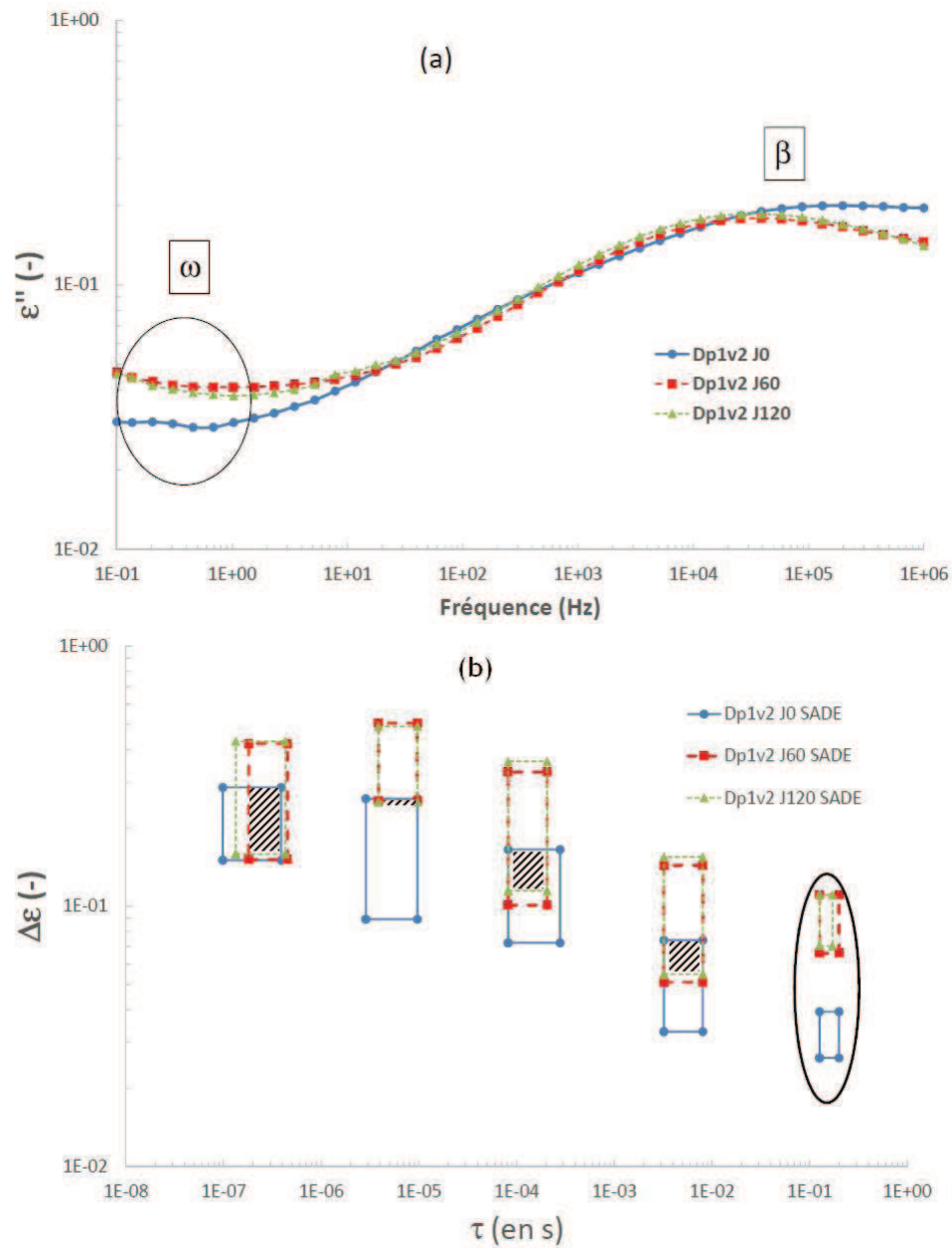


Figure 4.33 – (a) Partie imaginaire du spectre diélectrique et (b) relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE pour un système DGEBA-DETA/aluminium avec interphase au cours d'un vieillissement hygrothermique pour une mesure à 25 °C (les données entourées sont commentées dans le texte).

diminution de l'intensité aux hautes fréquences (commencement de la relaxation β) au cours du vieillissement. Cette augmentation de l'intensité peut être observée sur les relaxations de Debye : on remarque en effet aux grands temps une différence de l'intensité $\Delta\varepsilon$ entre les relaxations de Debye à J_0 et J_{60}/J_{120} . En effet, la seconde relaxations de Debye ainsi que la dernière à J_0 est dissociée de celles des autres temps de vieillissement. Par contre, la différence relevée dans les spectres expérimentaux à haute fréquence ne paraît pas significative car le traitement des données par l'algorithme SADE mène à des vecteurs d'intervalles qui se recouvrent pour les trois temps de vieillissement (excepté pour la première relaxation de Debye aux faibles temps τ).

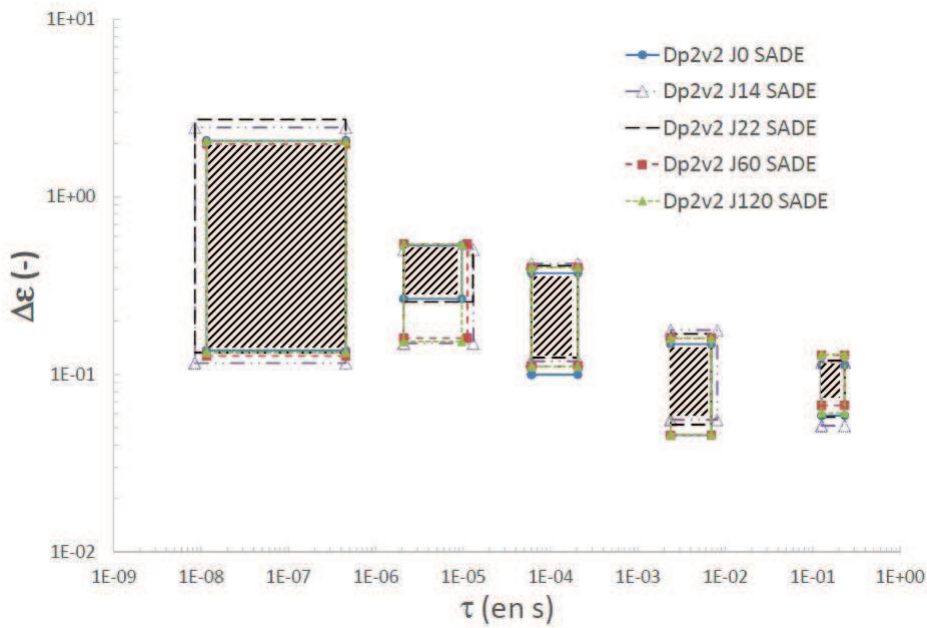


Figure 4.34 – Vecteurs d'intervalles représentant les résultats retrouvés par l'algorithme SADE pour un système DGEBA-DETA/aluminium sans interphase au cours d'un vieillissement hygrothermique pour une mesure à 25 °C.

La figure 4.34 représente les relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE pour un système DGEBA-DETA/Al sans interphase pour un vieillissement hygrothermique. Nous remarquons que quel que soit le temps de vieillissement, nous avons des vecteurs d'intervalles qui se recouvrent : le vieillissement n'a pas affecté les relaxations de Debye pour ce type d'échantillons.

La figure 4.35 représente les relaxations expérimentales et les relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE à 25 °C pour un système DGEBA-IPDA/Al avec interphase. Nous remarquons que pour le système DGEBA-IPDA/Al avec interphase, nous avons l'apparition de la relaxation expérimentale sous-vitreuse ω à 25 °C aux basses fréquences après 120 jours de vieillissement. Si nous nous intéressons aux relaxations de Debye, nous remarquons aux temps de relaxation les plus élevés (sur la dernière relaxation de Debye trouvée par l'algorithme SADE) que les relaxations de Debye à J_0 , J_{14} et J_{60} se recoupent alors que la

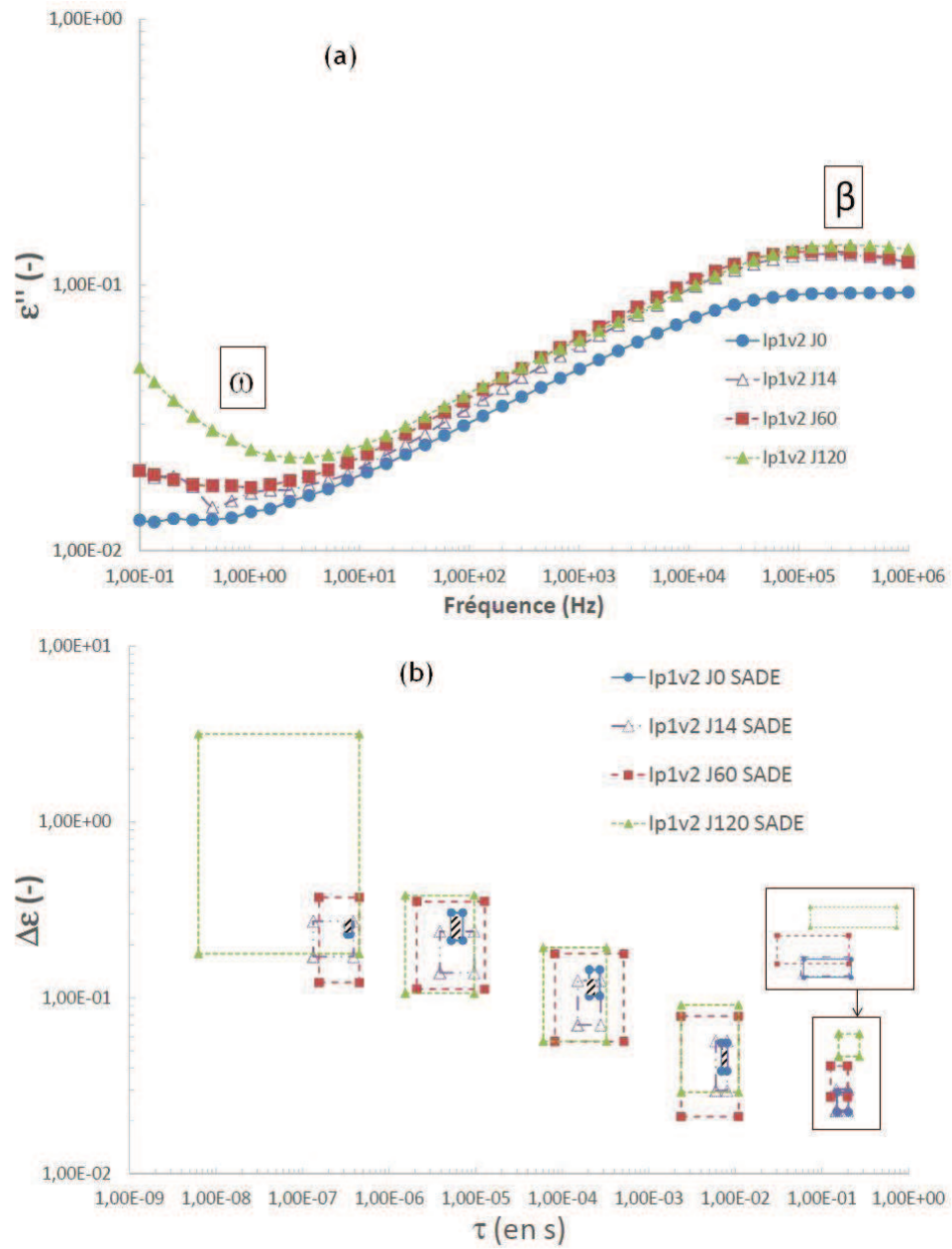


Figure 4.35 – (a) Partie imaginaire du spectre diélectrique et (b) relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE pour un système DGEBA-IPDA/aluminium avec interphase au cours d'un vieillissement hydrothermique pour une mesure à 25 °C.

relaxation de Debye à J120 est dissociée des autres, montrant ainsi une forte augmentation de l'intensité ($\Delta\epsilon$). Cette augmentation correspond à l'apparition de la relaxation sous-vitreuse ω à 25 °C, qui n'était pas visible à l'état initial.

La figure 4.36 représente les relaxations expérimentales et les relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE à 25 °C pour un système DGEBA-IPDA/Al sans interphase. Nous remarquons que pour le système DGEBA-IPDA/Al sans interphase, nous avons l'apparition de la relaxation expérimentale ω aux basses fréquences. Si nous nous intéressons aux relaxations de Debye, nous remarquons aux temps de relaxation les plus élevés (sur la dernière relaxation de Debye trouvée par l'algorithme SADE) que la relaxation de Debye à J_0 ne présente pas de zone de recouvrement avec les autres relaxations de Debye aux différents temps de vieillissement. On observe le même phénomène sur les relaxations de Debye, avec une dissociation de la relaxation de Debye à J_0 et aux autres temps de vieillissement. Cependant les relaxations de Debye à J_{14} , J_{60} et J_{120} ne sont pas dissociées, même si l'intensité semblerait aller en augmentant au cours du temps (la valeur moyenne des intervalles de $\Delta\epsilon$ augmente).

La figure 4.37 représente l'évolution de la conductivité σ_{DC} des systèmes DGEBA-DETA/Al et DGEBA-IPDA/Al durant un vieillissement hygrothermique. On remarque une augmentation de la conductivité σ_{DC} retrouvée par l'algorithme SADE au cours du vieillissement pour tous les échantillons étudiés. Cette augmentation peut s'expliquer par la formation de liaisons hydrogène entre un groupe polaire du polymère et une molécule d'eau (phénomène de plastification), et/ou par la rupture de chaînes due à la présence d'eau (hydrolyse) (cf. § 1.2.2). Cette augmentation de la conductivité avec la sorption d'eau a déjà été observée [145] et est plutôt attribuée au phénomène de plastification augmentant la mobilité moléculaire. Ce résultat peut être mis en parallèle avec les résultats observés en spectroscopie FTIR et l'augmentation du rapport d'intensité entre les bandes hydroxyles et référence (cf. § 4.2.1) : nous aurions donc la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes polaires du polymère.

En résumé, les résultats obtenus au cours du vieillissement hygrothermique montrent une augmentation de la relaxation expérimentale sous-vitreuse ω à 25 °C pour les systèmes DGEBA-DETA/Al avec interphase (figures 4.36 et 4.35). Cependant nous n'observons pas une apparition de celle-ci dans les systèmes DGEBA-DETA avec interphase (figure 4.33), contrairement aux deux systèmes DGEBA-IPDA/Al qui montrent une apparition marquée de cette relaxation expérimentale, plus tardive dans le cas des systèmes avec interphase. On ne remarque pas de différence dans le cas des systèmes DGEBA-DETA/Al sans interphase. Les résultats retrouvés dans la littérature semblent montrer que la relaxation ω n'est pas sensible au vieillissement hygrothermique [141]. La conductivité σ_{DC} augmente pour tous les échantillons.

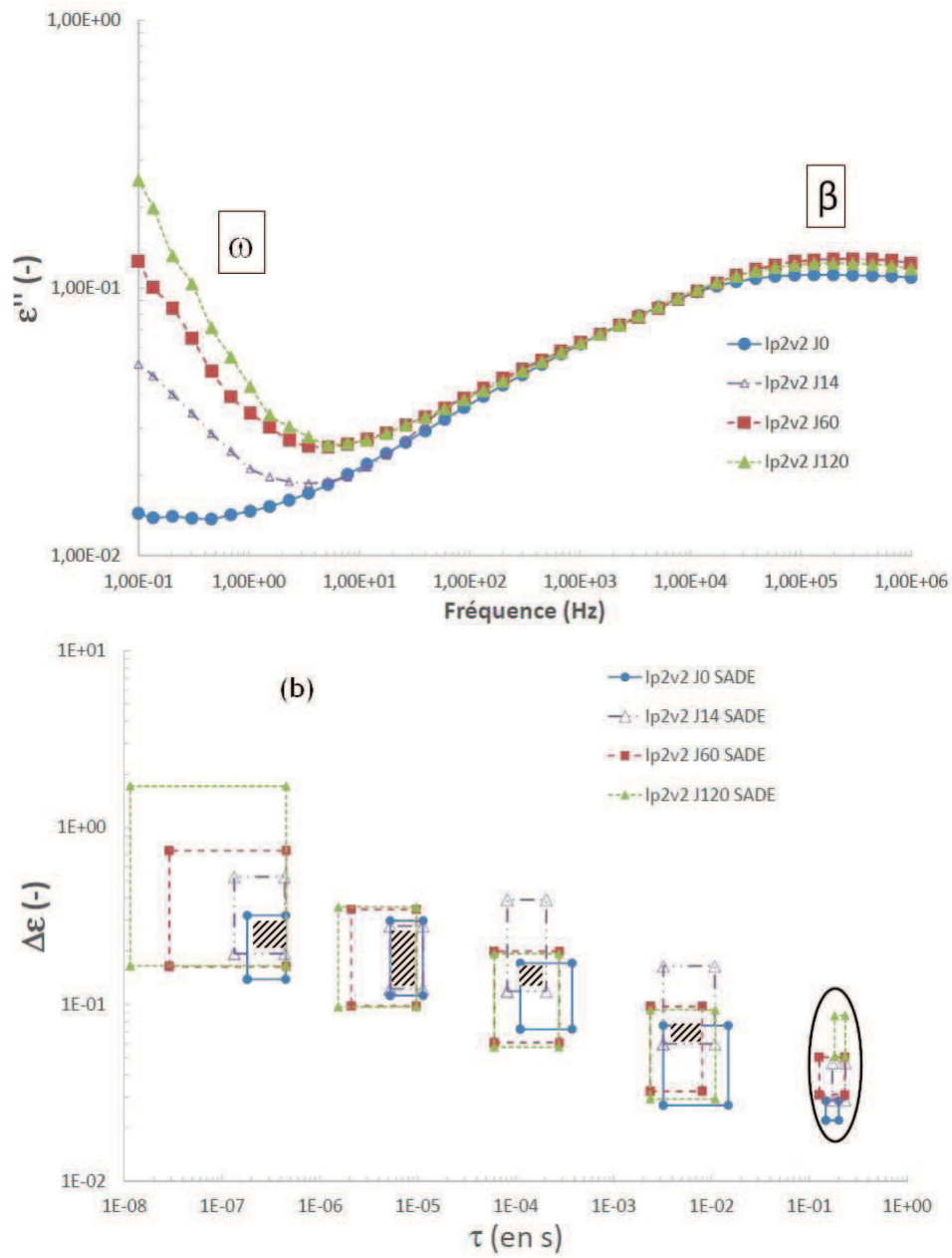


Figure 4.36 – (a) Partie imaginaire du spectre diélectrique et (b) relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE pour un système DGEBA-IPDA/aluminium sans interphase au cours d'un vieillissement hydrothermique pour une mesure à 25 °C (les données entourées sont commentées dans le texte).

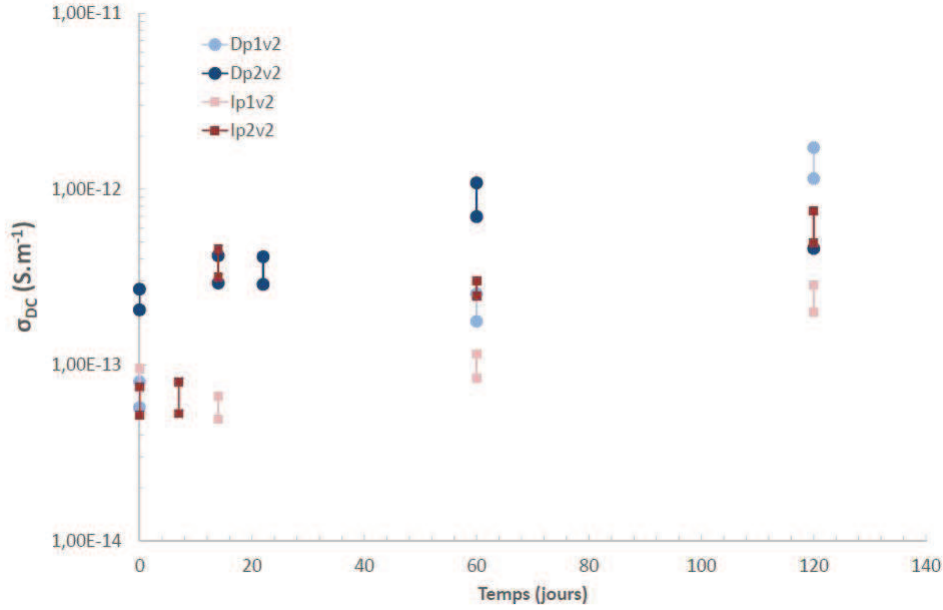


Figure 4.37 – Résultats obtenus par l’algorithme SADE pour la conductivité σ_{DC} pour les différents systèmes sandwich DGEBA-amine/aluminium polymérisés avec ou sans interphase pour un vieillissement hygrothermique. Les deux point représentent l’intervalle obtenu en résultat.

4.2.2.2 Effet sur la relaxation expérimentale β

Dans cette partie de la thèse nous étudierons les effets d’un vieillissement hygrothermique sur la relaxation expérimentale β visible à basse température ($T < 0$ °C).

La figure 4.38 présente la partie imaginaire (ε'') de la permittivité diélectrique à -50 °C aux différents temps de vieillissement pour des échantillons DGEBA-DETA/Al avec interphase. On remarque que le vieillissement en milieu humide entraîne une augmentation de l’intensité du pic lié à la relaxation expérimentale β . Cette augmentation de l’intensité sur les pertes diélectriques a déjà été observée dans la littérature [146].

Les résultats retrouvés par l’algorithme SADE sont reportés sur les figures 4.39, 4.40, 4.41, et 4.42 représentant les relaxations de Debye modélisées pour le système DGEBA-DETA/Al avec interphase à 0 °C, -20 °C, -50 °C et -70 °C respectivement. On retrouve un minimum de cinq relaxations de Debye ainsi que des temps de relaxations fixes (τ) pour celles-ci. Comme il a été observé sur les courbes expérimentales de la figure 4.38 avec l’augmentation de l’intensité de la relaxation expérimentale β , nous pouvons retrouver ces variations sur les vecteurs d’intervalles : $\Delta\varepsilon$ augmente au cours du vieillissement, sur les hauts temps de relaxation (correspondant aux basses fréquences des spectres expérimentaux). Cette augmentation de l’intensité de la relaxation β provient de l’augmentation du volume libre au cours du vieillissement due à la plastification entraînant une augmentation de la mobilité de ces groupes [147].

La figure 4.43 présente la partie imaginaire (ε'') de la permittivité diélectrique à -50 °C aux

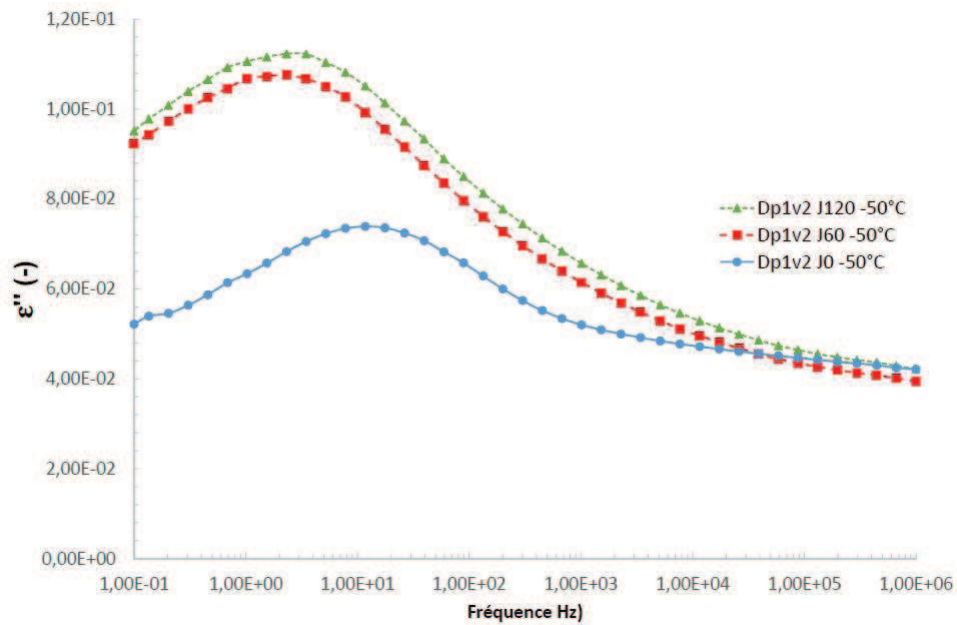


Figure 4.38 – Partie imaginaire de la permittivité diélectrique pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium avec interphase à différents temps de vieillissement en milieu humide.

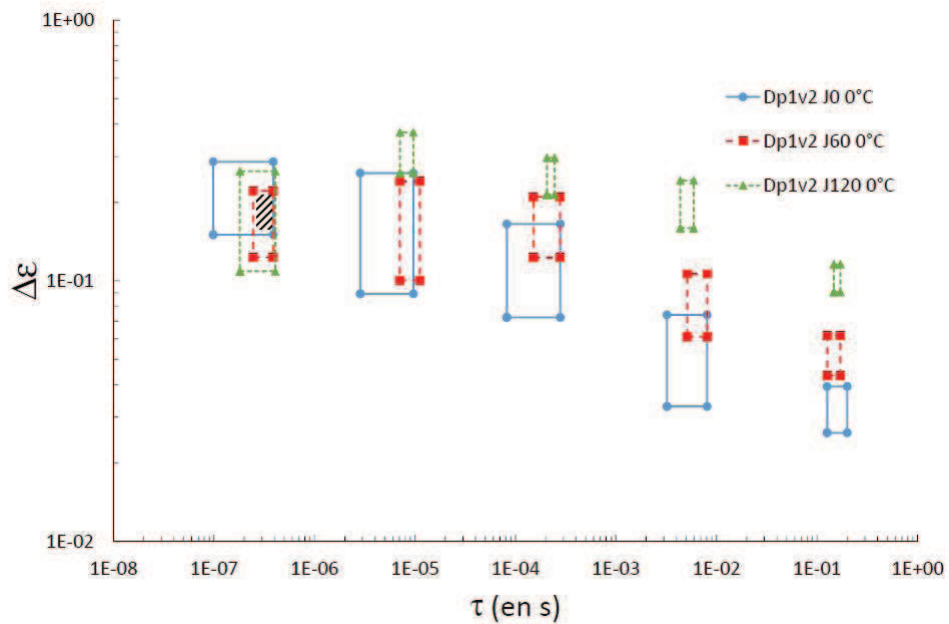


Figure 4.39 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium avec interphase à 0 °C.

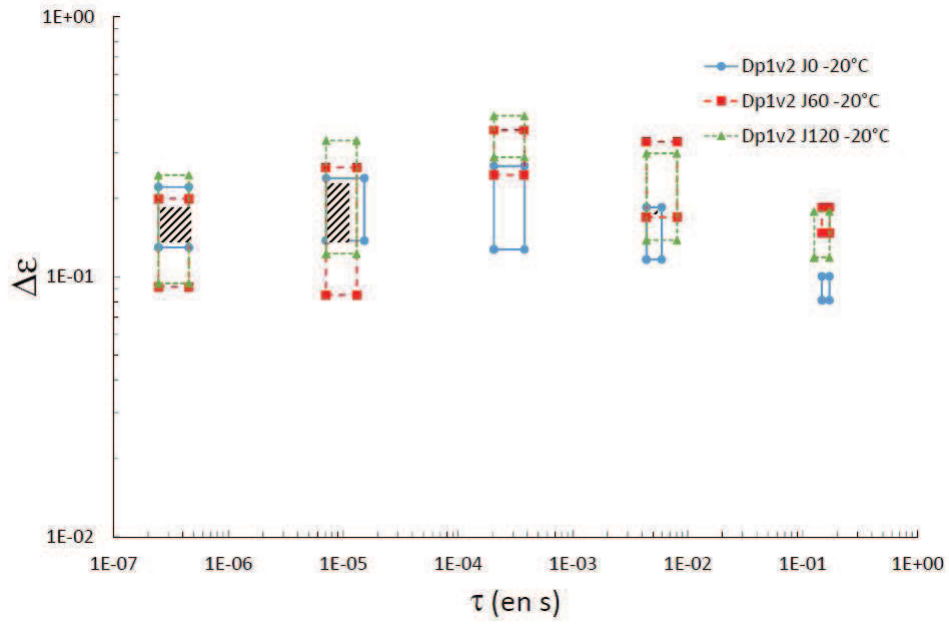


Figure 4.40 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium avec interphase à -20 °C.

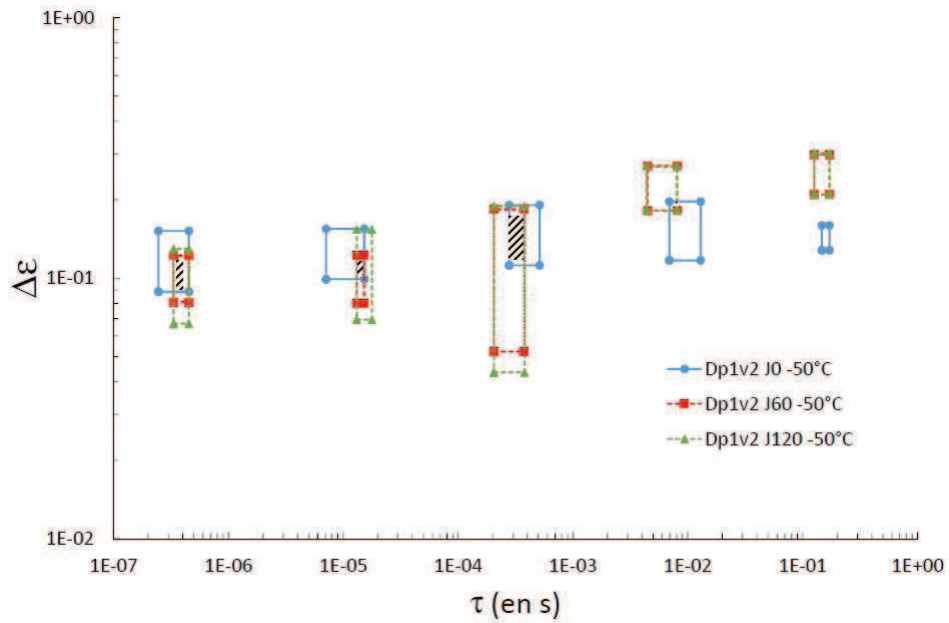


Figure 4.41 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium avec interphase à -50 °C.

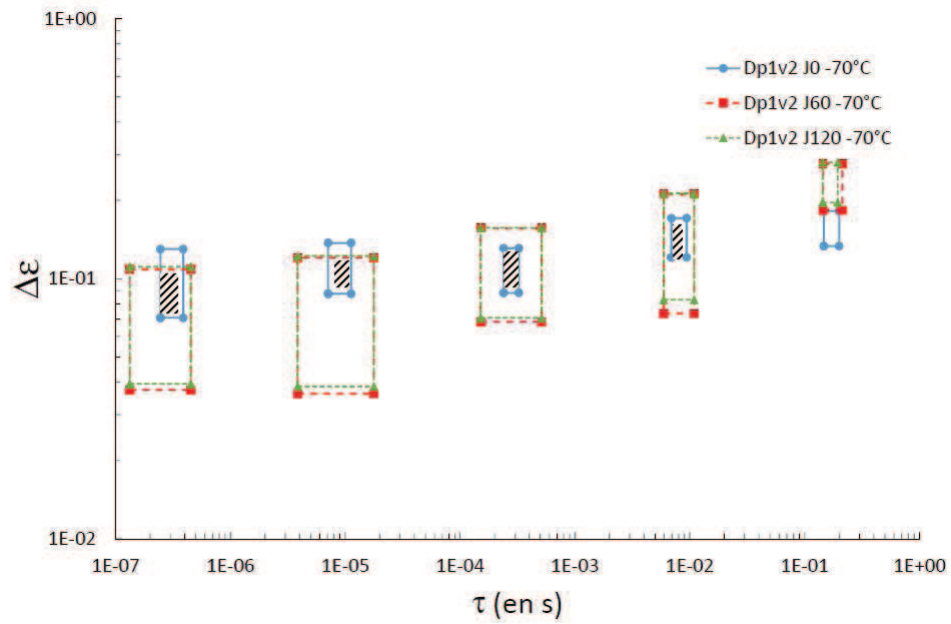


Figure 4.42 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium avec interphase à -70 °C.

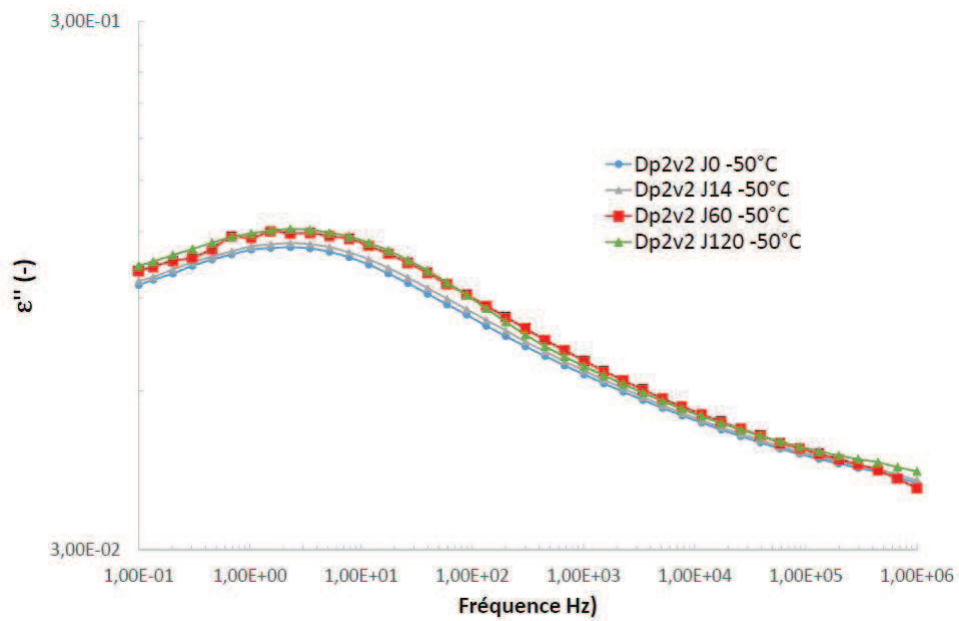


Figure 4.43 – Partie imaginaire de la permittivité diélectrique pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à différents temps de vieillissement en milieu humide.

différents temps de vieillissement pour des échantillons DGEBA-DETA/Al sans interphase. Contrairement aux échantillons DGEBA-DETA/Al avec interphase on ne remarque pas de différence notable aux différents temps de vieillissement dans le cas des échantillons sans interphase.

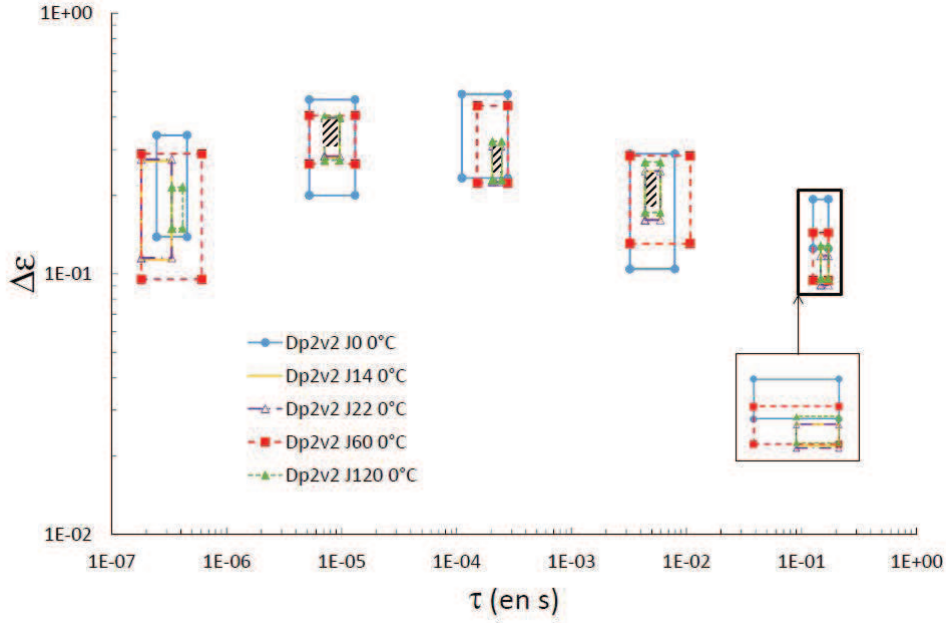


Figure 4.44 – Comparaison des vecteurs d’intervalles obtenus par l’algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à 0 °C.

Les figures 4.44, 4.45, 4.46 et 4.47 représentent les relaxations de Debye retrouvées par l’algorithme SADE pour un système DGEBA-DETA/Al sans interphase à différentes températures et temps de vieillissement en milieu hygrothermique. Les temps de relaxations (τ) restent fixes au cours du vieillissement, ainsi que le nombre minimal de relaxation de Debye (5). Nous n’observons pas de variations pour l’intensité $\Delta\epsilon$ pour la les relaxation de Debye associées à la relaxation β , tous nos vecteurs d’intervalles ont des zones communes (zones hachurées), quel que soit le temps de vieillissement. Ces résultats confirment ce qui a pu être retrouvé sur les résultats expérimentaux (représentés sur la figure 4.43).

Les figures 4.48, 4.49, 4.50 et 4.51 représentent les relaxations de Debye retrouvées par l’algorithme SADE pour un systèmes DGEBA-IPDA/Al sans interphase. Les temps de relaxations (τ) restent fixes au cours du vieillissement, ainsi que le nombre minimal de relaxation de Debye. Nous n’observons pas de variations pour l’intensité $\Delta\epsilon$ à -50 °C et -70 °C : tous nos vecteurs d’intervalles sont confondus les uns avec les autres (zones hachurées), quel que soit le temps de vieillissement. Nous remarquons cependant une dissociation des relaxations de Debye à 0 et -20 °C aux hauts temps de relaxation (figures 4.48 et 4.49), correspondant à la différence qui a pu être observée pour la relaxation sous-vitreuse aux faibles fréquences à 25 °C.

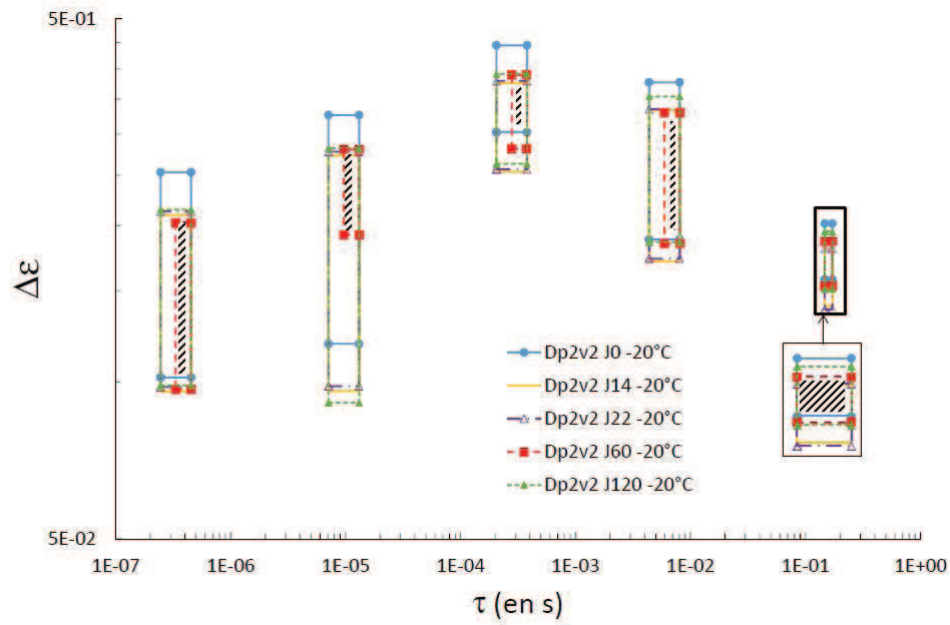


Figure 4.45 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à -20 °C.

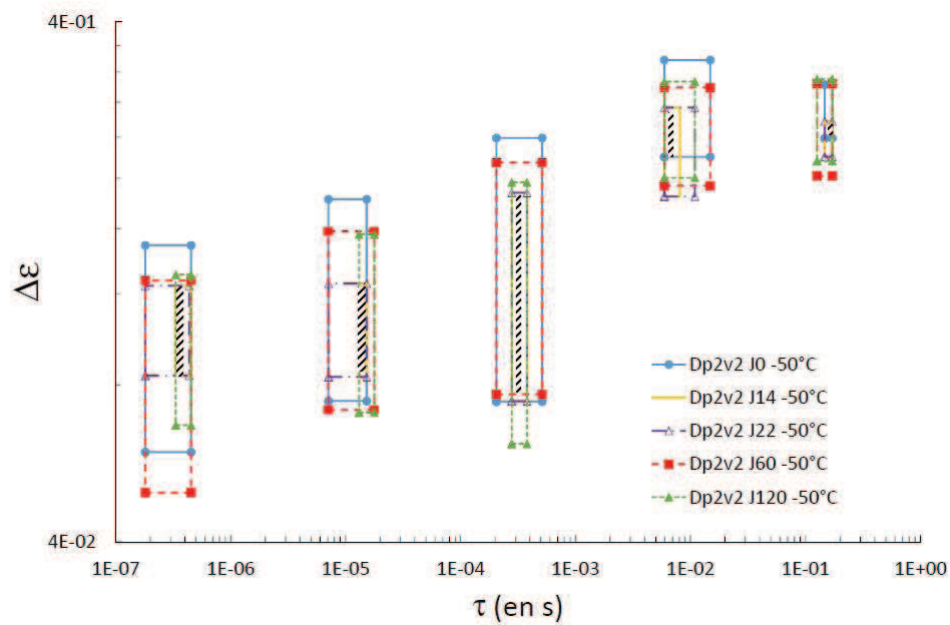


Figure 4.46 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à -50 °C.

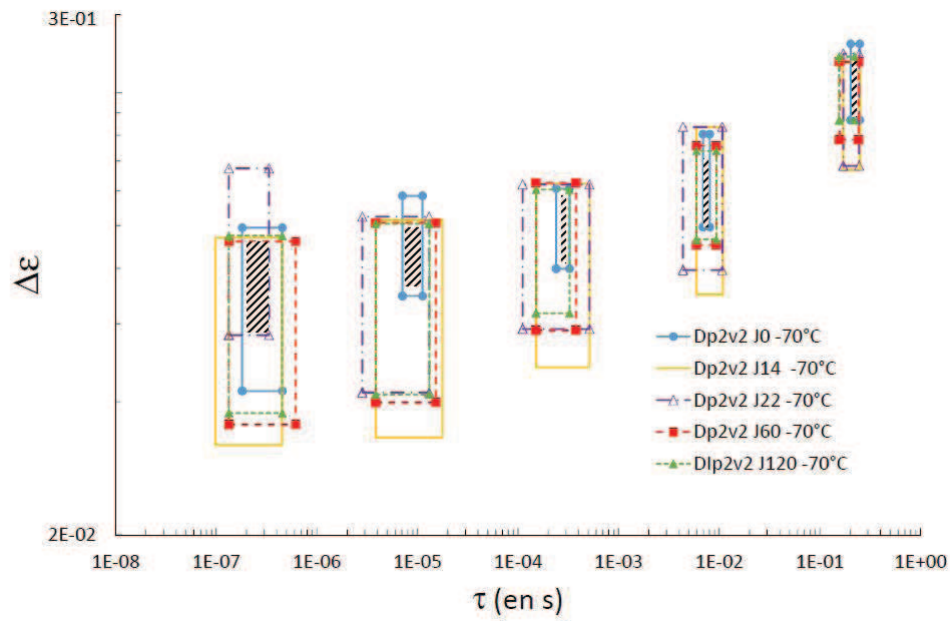


Figure 4.47 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-DETA/aluminium sans interphase à -70 °C.

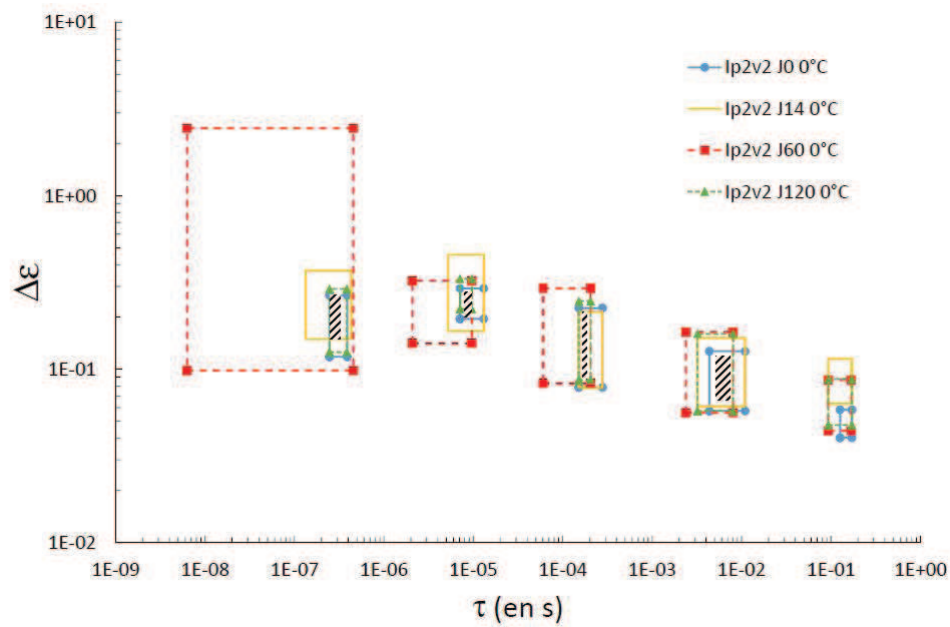


Figure 4.48 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-IPDA/aluminium sans interphase à 0 °C.

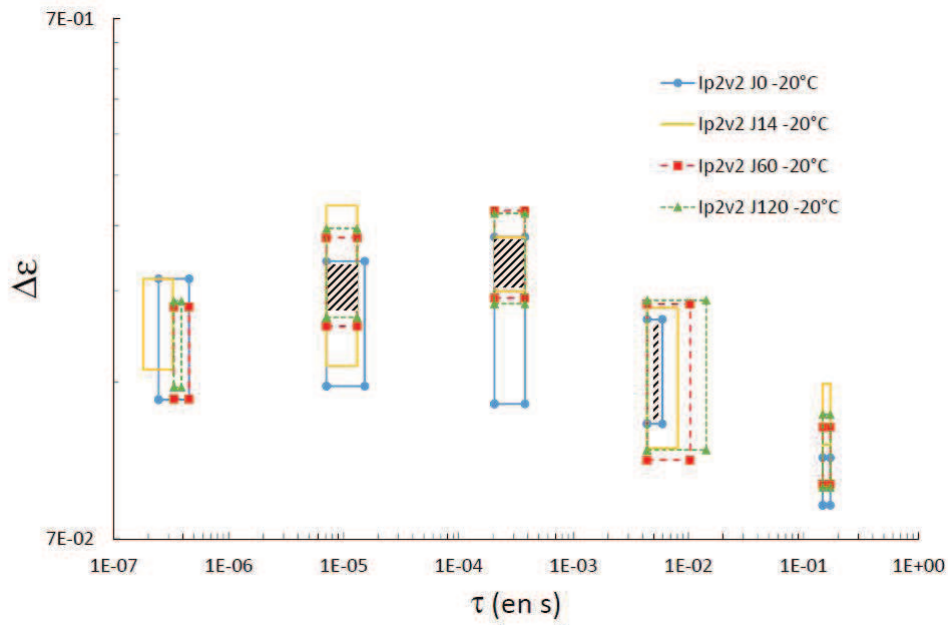


Figure 4.49 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-IPDA/aluminium sans interphase à -20 °C.

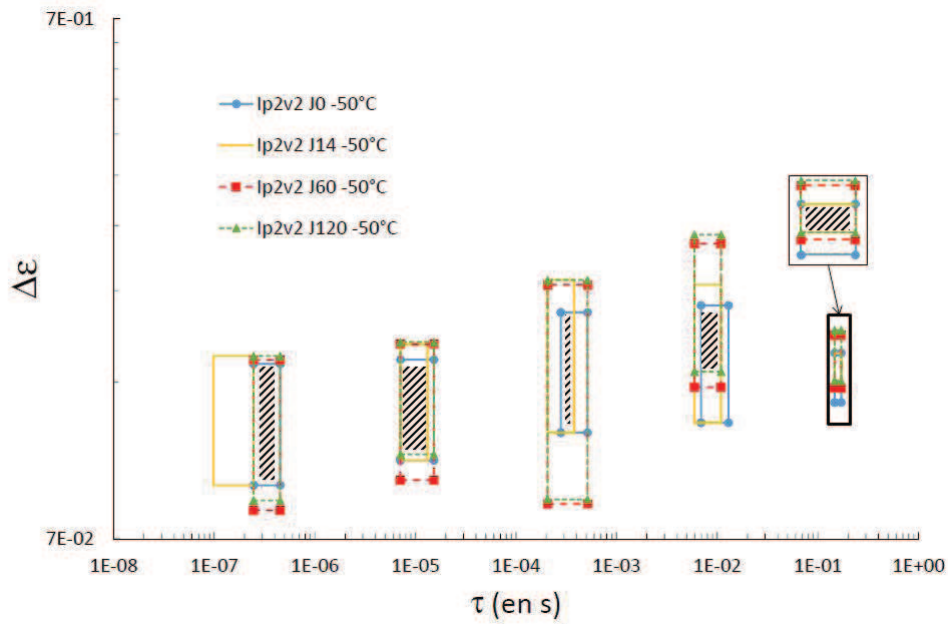


Figure 4.50 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-IPDA/aluminium sans interphase à -50 °C.

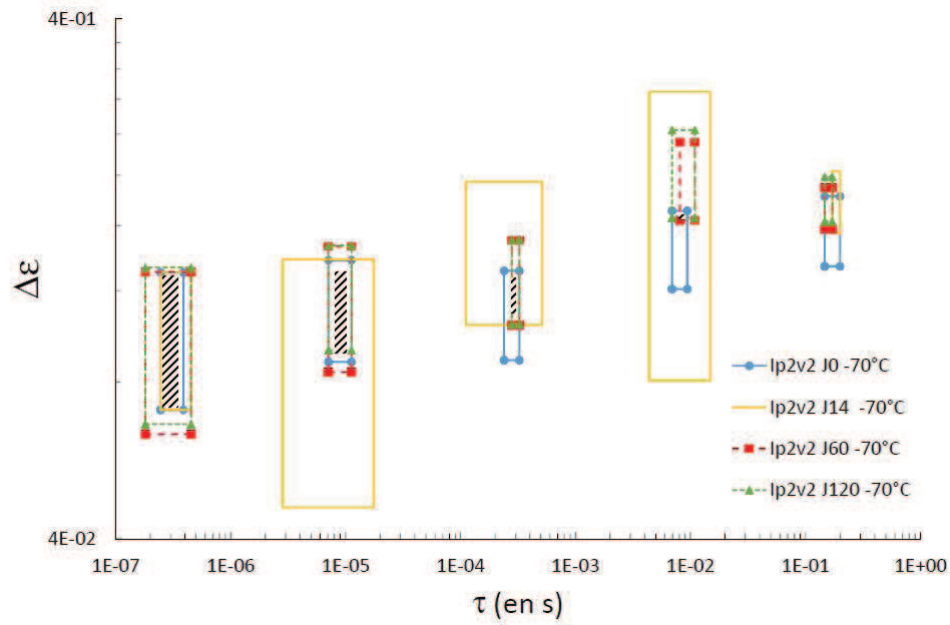


Figure 4.51 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-IPDA/aluminium sans interphase à -70 °C.

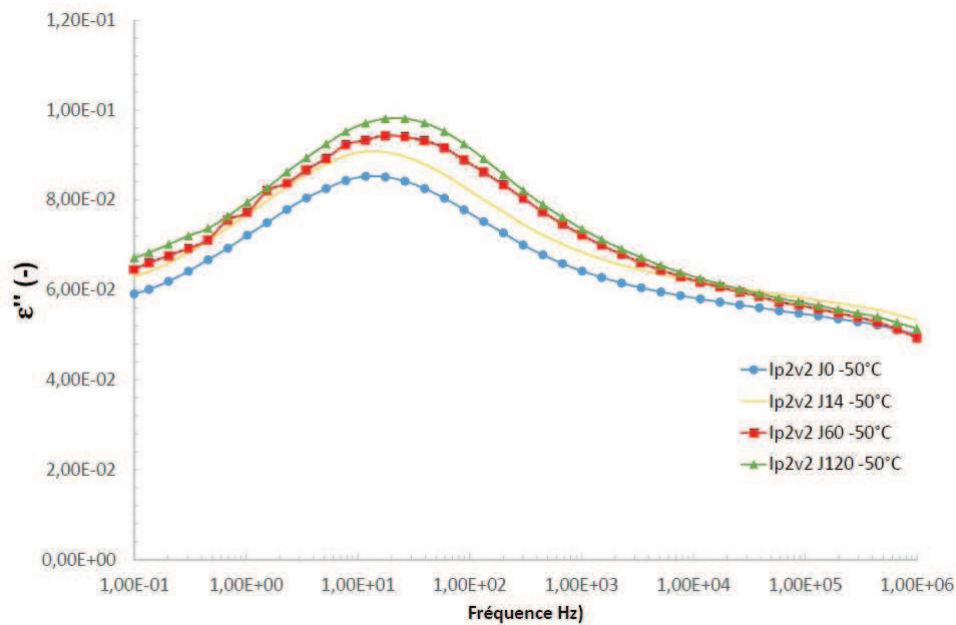


Figure 4.52 – Partie imaginaire de la permittivité diélectrique pour un système sandwich DGEBA-IPDA/aluminium sans interphase à différents temps de vieillissement en milieu humide.

La figure 4.52 présente la partie imaginaire (ε'') de la permittivité diélectrique à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ aux différents temps de vieillissement pour des échantillons DGEBA-IPDA/Al sans interphase. Nous pouvons voir ici que l'intensité du pic augmente au cours du vieillissement. Nous ne retrouvons pas ce comportement sur les relaxations de Debye mais cela est peut être dû à la taille relativement élevée des boîtes en modélisation ($[\Delta\varepsilon_{i-1}; \Delta\varepsilon_{i+1}]$ et $[\tau_{i-1}; \tau_{i+1}]$).

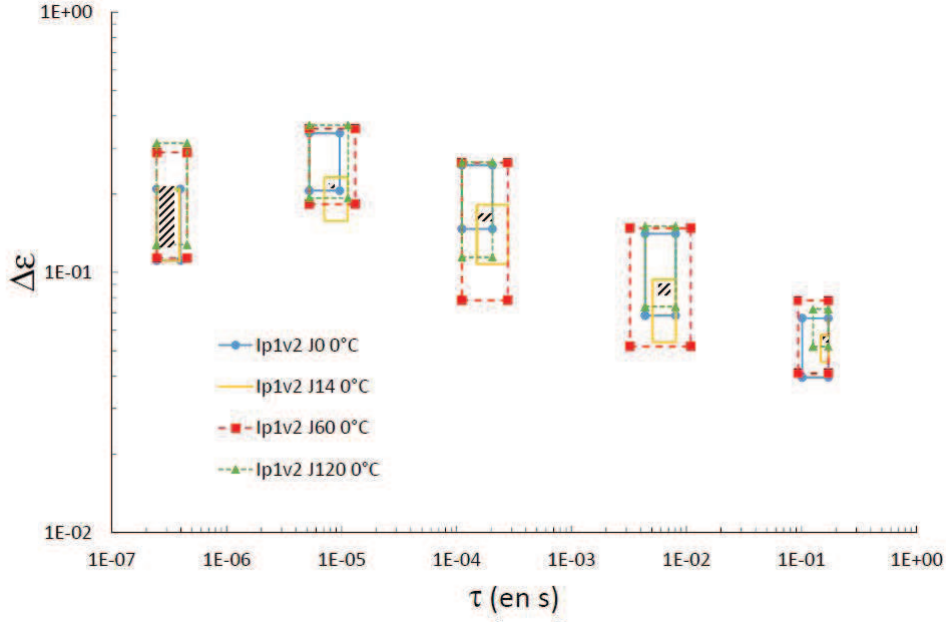


Figure 4.53 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-IPDA/aluminium avec interphase à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les figures 4.53, 4.54, 4.55 et 4.56 représentent les relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE pour un systèmes DGEBA-IPDA/Al avec interphase. Pour l'ensemble de ces figures aucune variation significative a été observée. La figure 4.53 représente les relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE pour un systèmes DGEBA-IPDA/Al sans interphase. Les temps de relaxations (τ) restent fixes au cours du vieillissement, ainsi que le nombre minimal de relaxation de Debye. Nous n'observons pas de variations pour l'intensité $\Delta\varepsilon$, tous nos vecteurs d'intervalles sont confondus les uns avec les autres quelque soit le temps de vieillissement.

Le tableau 4.6 représente les énergies d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel τ_0 obtenus par la régression sur la loi d'Arrhenius de la relaxation β pour les systèmes DGEBA-DETA/Al avec et sans interphase et DGEBA-IPDA/Al avec et sans interphase respectivement vieillis en milieu humide. Pour le système DGEBA-DETA/Al avec interphase aucune variation n'est relevée pour les deux paramètres mentionnés. Il en est de même pour les systèmes DGEBA-IPDA/Al sans interphase. Par contre, nous avons une forte augmentation du facteur pré-exponentiel dans le cas des échantillons DGEBA-DETA/Al avec et sans interphase. Cependant aucune variation pour l'énergie d'activation n'a été relevée. Les résultats

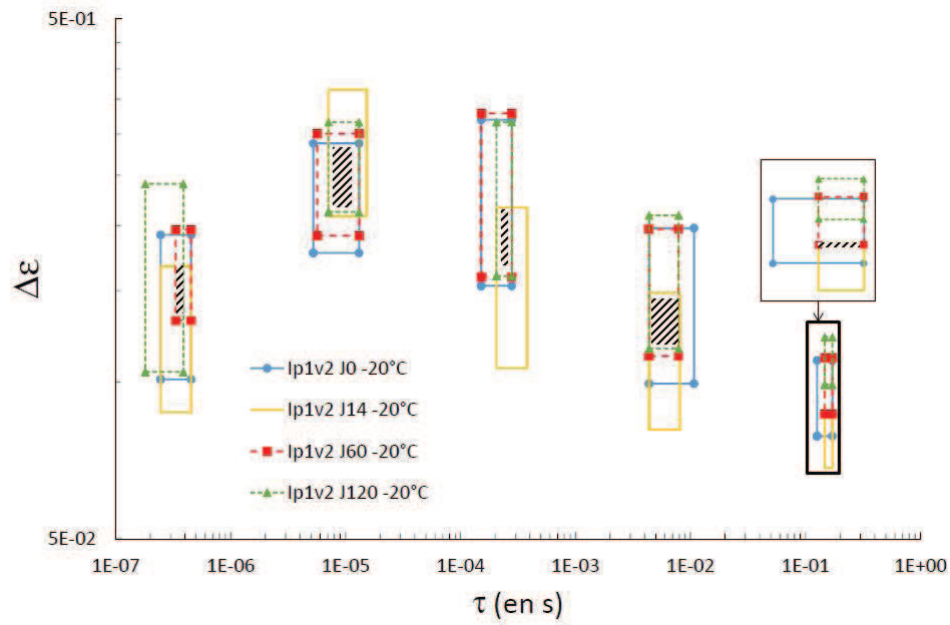


Figure 4.54 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-IPDA/aluminium avec interphase à -20 °C.

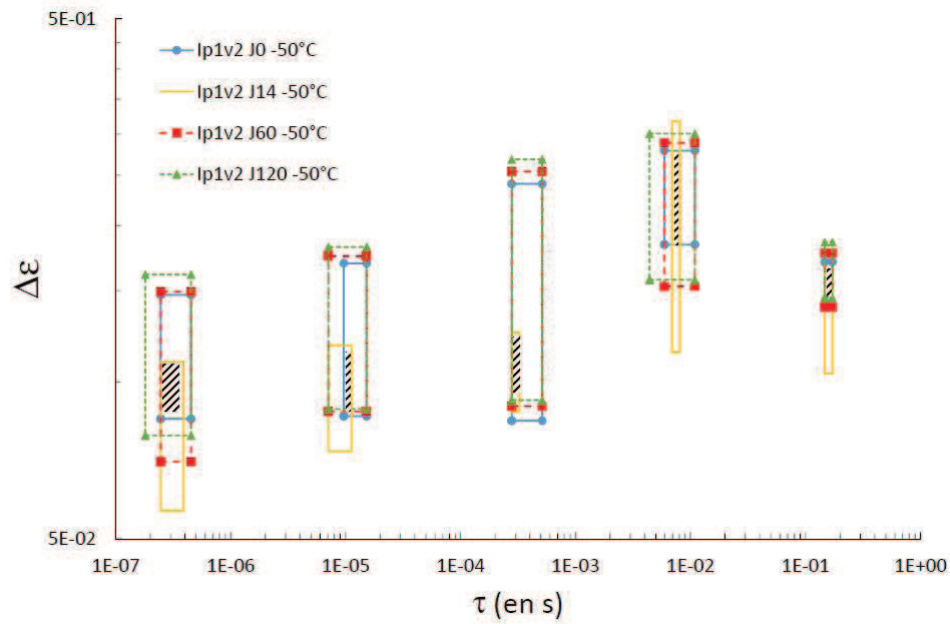


Figure 4.55 – Comparaison des vecteurs d'intervalles obtenus par l'algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-IPDA/aluminium avec interphase à -50 °C.

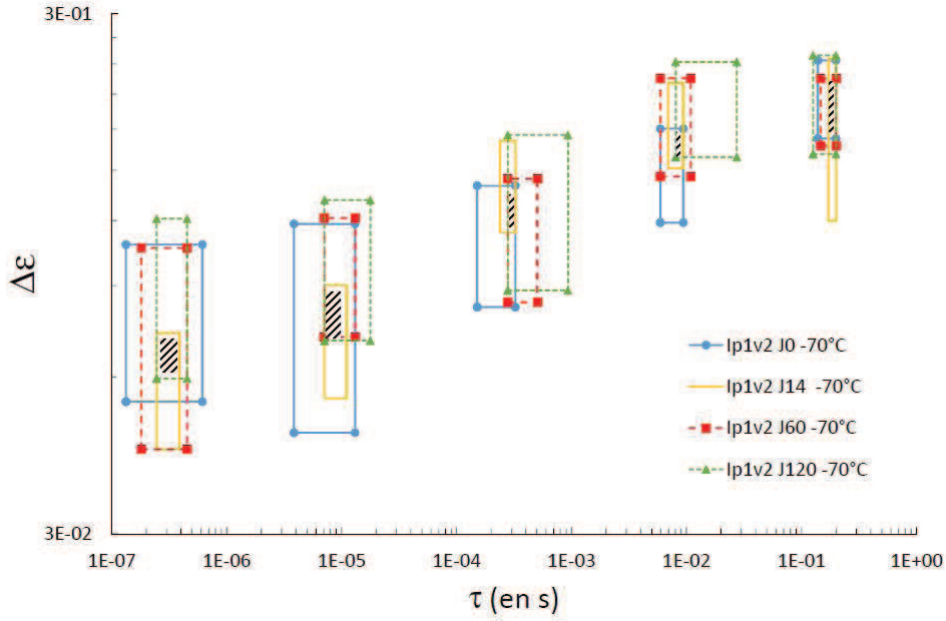


Figure 4.56 – Comparaison des vecteurs d’intervalles obtenus par l’algorithme SADE à différents temps de vieillissement pour un système sandwich DGEBA-IPDA/aluminium avec interphase à $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

retrouvés dans la littérature prévoient une augmentation des temps de relaxation τ au cours du temps pour ce type de vieillissement, alors que l’énergie d’activation diminuerait au cours du temps [86, 141].

Le tableau 4.5 représente le paramètre ε_{∞} pour les systèmes DGEBA-DETA/Al avec et sans interphase et DGEBA-IPDA/Al avec et sans interphase. Nous remarquons que les valeurs de ce paramètre ne varient pas au cours de ce vieillissement pour les systèmes étudiés.

L’étude d’un vieillissement hygrothermique sur la relaxation β nous a permis de suivre l’évolution de cette relaxation expérimentale au cours du temps. On remarque que dans tous les cas, l’algorithme SADE trouve un minimum de cinq relaxations de Debye ainsi que des temps de relaxation τ fixes. Les courbes expérimentales nous montrent une augmentation de l’intensité avec le temps dans ce type de vieillissement, même si dans le cas des échantillons DGEBA-DETA/Al sans interphase cette augmentation reste très minime. Cette augmentation reste faible et n’est pas relevée sur les relaxations de Debye. On note cependant l’exception des échantillons DGEBA-DETA/Al avec interphase qui montrent une forte augmentation de l’intensité de la relaxation expérimentale qui apparaît aussi sur nos relaxations de Debye.

Tableau 4.5 – Paramètre ε_∞ obtenus pour les différents systèmes étudiés pour le vieillissement hygrothermique (v2) à -50 °C.

	Interphase	ε_∞		
		J_0	J_7	J_{14}
DGEBA-DETA	oui	[3,05 ; 3,15]	-	[3,05 ; 3,15]
DGEBA-DETA	non	[3,10 ; 3,21]	-	[3,15 ; 3,23]
DGEBA-IPDA	oui	[2,74 ; 2,83]	-	[2,66 ; 3,01]
DGEBA-IPDA	non	[2,76 ; 2,86]	[2,76 ; 2,85]	[2,72 ; 2,78]

	Interphase	ε_∞		
		J_{22}	J_{60}	J_{120}
DGEBA-DETA	oui	-	[3,12 ; 3,15]	[3,10 ; 3,20]
DGEBA-DETA	non	[3,11 ; 3,22]	[3,04 ; 3,15]	[2,95 ; 3,30]
DGEBA-IPDA	oui	-	[2,76 ; 2,84]	[2,76 ; 2,88]
DGEBA-IPDA	non	-	[2,77 ; 2,85]	[2,73 ; 2,83]

4.3 Discussion/conclusion du chapitre 4

Dans cette partie les différents résultats obtenus pour les deux types de vieillissement ("ambient" et hygrothermique) seront rappelés pour les différents échantillons soumis sur une période de 120 jours à des tests destructifs (DSC, flexion trois points et spectroscopie FT-IR) et non-destructif (spectroscopie diélectrique).

- Vieillissement "ambient".

L'évolution des paramètres étudiés pour le vieillissement "ambient" (température et humidité non contrôlées) a été répertoriée dans le tableau 4.7.

Nous avons relevé au cours de ce vieillissement "ambient" l'évolution de l'adhérence, de la T_g , de la composition chimique aux interfaces/interphases et enfin des relaxations sous-vitreuses pour des températures comprises entre -100 °C et + 25 °C : nous nous sommes particulièrement intéressés à la relaxation ω présente à 25 °C et aux faibles fréquences et à la relaxation β présente pour des températures comprises entre 0 °C et -70 °C. Ces études ont été menées pour des échantillons DGEBA-amine/Al (l'amine pouvant être de la DETA ou de l'IPDA) polymérisés avec ou sans interphase. Les résultats obtenus en DSC et flexion trois points montrent que la T_g et l'adhérence relevées aux cours des expériences restent constantes. Comme nous l'avons observé à l'état initial (cf. § 3.3), nous constatons que les systèmes DGEBA-amine polymérisés sans interphase présentent une meilleure adhérence, et que la présence d'une interphase entraîne une diminution de la T_g (une diminution de -50 °C pour les systèmes avec de la DETA et de -40 °C pour les systèmes avec de l'IPDA) [2,8], tout au long de

CHAPITRE 4. SUIVI DES VIEILLISSEMENTS

Tableau 4.6 – Paramètres d'Arrhenius (E_a et τ_0) de la relaxation β , obtenus pour les différents systèmes étudiés pour le vieillissement hygrothermique (v2) ($T=6\pm 1$ °C et humidité >85 % RH).

	Interphase	Paramètres	J_0	J_{14}	J_{22}
DGEBA-DETA	oui	τ_0 (s)	$(1,1 \pm 0,2).10^{-21}$	-	-
		E_a (eV)	$0,85 \pm 0,06$	-	-
DGEBA-DETA	non	τ_0 (s)	$(2,5 \pm 0,2).10^{-23}$	$(7,0 \pm 0,3).10^{-23}$	$(6,6 \pm 0,3).10^{-23}$
		E_a (eV)	$0,96 \pm 0,08$	$0,91 \pm 0,07$	$0,91 \pm 0,07$
DGEBA-IPDA	oui	τ_0 (s)	$(2,9 \pm 0,2).10^{-18}$	$(3,5 \pm 0,5).10^{-21}$	-
		E_a (eV)	$0,84 \pm 0,09$	$0,83 \pm 0,06$	-
DGEBA-IPDA	non	τ_0 (s)	$(2,3 \pm 0,2).10^{-21}$	$(1,1 \pm 0,2).10^{-21}$	-
		E_a (eV)	$0,84 \pm 0,09$	$0,85 \pm 0,06$	-

	Interphase	Paramètres	J_{60}	J_{120}
DGEBA-DETA	oui	τ_0 (s)	$(8,1 \pm 0,2).10^{-21}$	$(1,2 \pm 0,5).10^{-21}$
		E_a (eV)	$0,86 \pm 0,07$	$0,85 \pm 0,05$
DGEBA-DETA	non	τ_0 (s)	$(6,5 \pm 0,3).10^{-23}$	$(1,2 \pm 0,2).10^{-21}$
		E_a (eV)	$0,91 \pm 0,07$	$0,85 \pm 0,05$
DGEBA-IPDA	oui	τ_0 (s)	$(1,5 \pm 0,2).10^{-21}$	$(6,0 \pm 0,3).10^{-23}$
		E_a (eV)	$0,84 \pm 0,06$	$0,91 \pm 0,07$
DGEBA-IPDA	non	τ_0 (s)	$(1,2 \pm 0,2).10^{-22}$	$(1,0 \pm 0,2).10^{-22}$
		E_a (eV)	$0,89 \pm 0,06$	$0,90 \pm 0,07$

ce vieillissement "ambient". Cependant, nous avons pu observer une variation de l'adhérence (après 60 jours de vieillissement) au moment des mois présentant une humidité plus forte (humidité ≈ 80 %, en particulier le mois de février dans notre cas) et des températures plus faibles. Ces effets ont ensuite disparu pour retourner vers des valeurs du même ordre que celles observées à l'état initial : le vieillissement de l'interface menant à une perte d'adhérence n'a donc pas pu être révélé par d'autres techniques de caractérisation et était réversible. En spectroscopie FT-IR, nous n'observons pas de variations dans la composition chimique de nos interphases (qui après 120 jours de vieillissement gardent une épaisseur de $300 \mu\text{m}$) et les systèmes sans interphases ne révèlent pas non plus de variations (les bandes caractéristiques des groupements époxydes à 4530 cm^{-1} et de l'amine à 6500 cm^{-1} ne sont pas présentes) : les bandes susceptibles de montrer des changements en milieu humide en formant des liaisons hydrogènes avec l'eau (bande -OH à 5240 cm^{-1} et hydroxyle à 7000 cm^{-1}) gardent un rapport d'intensité bande étudiée/bande référence (4623 cm^{-1}) constant à 0,4 et 1,1 au cours du vieillissement.

L'étude menée en spectroscopie diélectrique sur la relaxation ω (présente à 25 °C et

CHAPITRE 4. SUIVI DES VIEILLISSEMENTS

Tableau 4.7 – Évolution du comportement des différents systèmes au cours du vieillissement "ambient" (humidité et température non contrôlées)

	Interphase	Adhérence	T_g	Bandes à 7000 cm^{-1} et 5240 cm^{-1}
DGEBA-DETA	non	constant	constant	constantes
	oui	constant	constant	constantes
DGEBA-IPDA	non	constant	constant	constantes
	oui	constant	constant	constantes

	Interphase	Relaxation ω	σ_{DC}	Relaxation β
DGEBA-DETA	non	$\downarrow \Delta\epsilon$	\downarrow	constant
	oui	constant	constant	constant
DGEBA-IPDA	non	constant	constant	constant
	oui	constant	constant	constant

basses fréquences) montre que celle-ci ne présente pas de variation au cours de ce vieillissement, excepté pour les échantillons DGEBA-DETA/Al sans interphase. En effet, au cours du vieillissement de ces échantillons, nous pouvons observer une diminution de la relaxation de Debye $\Delta\epsilon$ accompagnée aussi de la diminution de la conductivité σ_{DC} . La diminution d'intensité de la relaxation de Debye pourrait être associée à une diminution de la mobilité des groupements chimiques associés à la relaxation expérimentale ω étudiée (les groupes diphenylpropanes, cf. § 3.1.1). La diminution de la conductivité aurait pu être associée à un phénomène de plastification [133]. Cependant, la plastification est peu probable au vu des résultats obtenus en DSC (la T_g reste constant alors que la plastification entraîne une diminution de celle-ci [62,69]). La diminution de la conductivité est donc plutôt associée à un changement dans les propriétés du réseau, dans de précédentes études il a été montré que le volume libre allait influencer sur le comportement de la conductivité [133]. Nous aurions donc une diminution de la volume libre dans notre système, entraînant ainsi une diminution de la conductivité σ_{DC} . Il aurait été intéressant de pouvoir utiliser la loi d'Arrhenius afin de vérifier si l'énergie d'activation subit elle aussi des variations. À la vue de nos données expérimentales, nous n'avons pas atteint le maximum d'intensité, il est donc impossible d'utiliser Arrhenius avec notre méthode d'analyse.

L'étude de la relaxation sous-vitreuse β (présente à des températures comprises entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) révèle des valeurs pour l'intensité des relaxations de Debye, $\Delta\epsilon$, constantes au cours du vieillissement quel que soit le système étudié. Les résultats obtenus pour les paramètres d'Arrhenius nous montrent une variation du facteur pré-exponentielle τ_0 , mais cette variation ne peut pas être attribuée à un comportement spécifique. L'énergie d'activation E_a reste constante au cours du temps, ce qui traduit que les entités sollicitées restent dans le même état énergétique. Par contre, les résultats obtenus à J_{60} pour un système DGEBA-DETA/Al avec interphase montrent une diminution de la barrière énergétique à franchir pour changer

l'état de l'entité sollicitée. Cependant cette énergie d'activation retrouve une valeur identique aux autres, au dernier jour de vieillissement (J_{120}).

Nous allons maintenant discuter des résultats obtenus pour un vieillissement hygrothermique.

- Vieillissement hygrothermique.

Dans cette partie nous présenterons les différents résultats obtenus au cours du vieillissement hygrothermique (température = 6 ± 1 °C et humidité > 85 %) pour les différents systèmes étudiés. L'étude de la sorption de l'eau montre que les échantillons présentent une importante prise en eau dans les 20 premiers jours du vieillissement afin de ralentir fortement et de marquer un palier. Cependant, on remarque que la prise en eau de l'échantillon continue à augmenter légèrement au niveau du palier, montrant ainsi que la saturation en eau n'a pas été atteinte en 120 jours. La comparaison entre les échantillons avec et sans interphase montre une différence du gain massique au bout de 120 jours, les échantillons avec interphase absorbent plus d'eau que les échantillons sans interphase, les échantillons avec interphase étant moins réticulés (cf. § 1.1), ceux-ci sont donc plus aptes à absorber l'eau [62]. Nous pouvons distinguer deux sortes d'eau qui vont influencer les systèmes époxydes-amine : l'eau liée et l'eau libre [148]. L'eau liée se caractérise par des interactions avec les groupes hydrophiles présents dans le réseau époxyde-amine (et c'est elle qui va contrôler la cinétique d'absorption). On peut distinguer deux types d'eau liée :

- Le type I qui va entraîner la formation d'une seule liaison hydrogène, possédant ainsi une énergie d'activation faible et donc facile à enlever ;
- Le type II qui se caractérise par la formation de plusieurs liaisons hydrogènes, possédant une plus forte énergie d'activation et qui demande donc de fournir plus d'énergie pour rompre cette liaison.

L'évolution des paramètres étudiés pour le vieillissement hygrothermique (température = 6 ± 1 °C et humidité > 85 %) ont été répertoriés dans le tableau 4.8.

Comme pour le vieillissement "ambient", différents paramètres ont été étudiés au cours de ce vieillissement hygrothermique (T_g , adhérence, spectroscopie FT-IR, et différentes relaxations sous-vitreuses (β et ω)). Lors du vieillissement "ambient", nous avons constaté une constance de certains paramètres : notamment la T_g et l'adhérence. Le vieillissement hygrothermique montre une influence différente sur ces deux paramètres. Nous avons distingué deux T_g différentes au cours de ce vieillissement : celle qui a été relevée au premier passage et celle qui a été relevée au second passage (donc après avoir subi un cycle de chauffe jusqu'à 200 °C) différenciant ainsi les phénomènes réversibles et irréversibles. Au premier passage en DSC, nous n'avons pu relever que les valeurs des T_g des systèmes DGEBA-DETA, car pour les systèmes DGEBA-IPDA, la T_g était confondue avec un pic endothermique présent aux alentours de 100 °C : ce pic endothermique correspondait à l'évaporation de l'eau absorbée par l'échantillon dans le milieu humide. Au premier passage pour le système DGEBA-DETA nous constatons une chute de la T_g : il en est probablement de même dans les systèmes DGEBA-IPDA, mais la T_g est masquée par le pic endothermique d'évaporation d'eau, très

CHAPITRE 4. SUIVI DES VIEILLISSEMENTS

Tableau 4.8 – Évolution du comportement des différents systèmes au cours du vieillissement hygrothermique (humidité > 85% et $T = 6 \pm 1$ °C).

	Interphase	Adhérence	T_g (1 ^{er} passage)	T_g (2 ^{eme} passage)	Bandes -OH
DGEBA-DETA	non	↓	↓	↓	↑
	oui	constant	↓	constant	↑
DGEBA-IPDA	non	↓	-	↓	↑
	oui	constant	-	constant	↑

	Interphase	Bande à 4530 cm ⁻¹	Relaxation ω	σ_{DC}	Relaxation β
DGEBA-DETA	non	↑	$\Delta\epsilon$ constant	↑ σ_{DC}	constant
	oui	constante	↑ $\Delta\epsilon$	↑ σ_{DC}	↑ $\Delta\epsilon$
DGEBA-IPDA	non	-	↑ $\Delta\epsilon$	↑ σ_{DC}	↑ $\Delta\epsilon$
	oui	-	↑ $\Delta\epsilon$	↑ σ_{DC}	↑ $\Delta\epsilon$

large, et centré à 100 °C. Cette diminution provient de l'effet de l'eau sur le réseau du polymère, que ce soit par un phénomène de plastification [62, 69] (cf. § 1.2.2.1) ou par un phénomène d'hydrolyse [69] (cf. § 1.2.2.3). Le second passage en DSC (donc après évaporation de l'eau) devrait nous permettre de vérifier lequel des deux phénomènes entre en jeu, la plastification étant réversible une chauffe devrait en annuler les effets contrairement au phénomène d'hydrolyse qui est un phénomène irréversible. Les T_g relevées au second cycle montrent un comportement différent selon la polymérisation des échantillons :

- Les échantillons polymérisés sans interphase présentent une augmentation de leur T_g mais celle-ci reste inférieure à celle de l'état initial, nous avons donc un regain des propriétés mais celui-ci n'est pas total. Nous sommes donc en présence d'un effet irréversible et donc, en plus de la plastification, ces échantillons ont aussi subi un phénomène d'hydrolyse. De tels résultats ont déjà pu être relevés dans la littérature [63, 69, 149, 150] ;
- Les échantillons polymérisés avec interphase après chauffe récupèrent une T_g semblable à celle qui a pu être observée lors de l'étude de l'état initial au chapitre 3, montrant ainsi que pour ce type de système, le vieillissement est réversible après une chauffe et évaporation de l'eau et donc que la baisse de la T_g relevée au premier cycle de chauffe provient du phénomène de plastification uniquement. Notons que le phénomène de plastification peut être relié à l'eau liée de type I [148].

Nous avons donc un vieillissement qui a un effet différent selon le type de polymérisation, mais identique quelle que soit l'amine utilisée. Un vieillissement de type physique (car

réversible) sur les échantillons polymérisés avec une interphase) et de type chimique (car irréversible) sur les échantillons sans interphase.

Un autre phénomène a été remarqué pour les échantillons DGEBA-DETA/Al sans interphase. Au bout de sept jours (J_7) de vieillissement hygrothermique, une seconde T_g (nommée T_{g2} dans le texte) a été relevée : cette apparition d'une T_{g2} avait déjà été notée dans la littérature [62, 63, 69]. Cette seconde T_g serait due à la formation d'une nouvelle phase amorphe indiquant ainsi une modification de la structure du polymère. Cette T_{g2} n'est pas observée dans le cas des systèmes DGEBA-IPDA/Al, il est possible que la structure cyclo-aliphatique de l'amine joue un rôle en empêchant la formation de la nouvelle phase amorphe, contrairement à la DETA qui est une amine aliphatique.

L'évolution de l'adhérence nous montre aussi une différence de comportement entre les échantillons avec et sans interphase. Les échantillons sans interphase présentent une diminution de leur adhérence au cours du temps jusqu'à devenir inférieure à celles des échantillons avec interphase qui eux ne présentent pas de variation dans l'adhérence tout au long de ce vieillissement (un tel comportement a déjà été relevé [142, 151]). La diminution de l'adhérence peut provenir du phénomène d'hydrolyse (relevée par les expériences de DSC) des liaisons covalentes à l'interface polymère/substrat. Dans le cas des systèmes avec interphase, une augmentation de l'adhérence est même relevée dans les premiers jours avant de revenir à des valeurs initiales : la plastification de l'interphase polymère/métal ne semble pas avoir d'effet négatif sur l'adhérence pour ces temps de vieillissement. Cette augmentation des propriétés d'adhérence en milieu humide a déjà pu être observée [8, 97]. D'autres études ont montré les faibles stœchiométries pouvaient donner une meilleure résistance au vieillissement hygrothermique [152]. Cela rejoint nos résultats, car les systèmes avec interphase peuvent être reliés à des systèmes possédant une plus faible stœchiométrie que ceux sans interphase.

Au vu des résultats obtenus en DSC et en flexion trois points, il semblerait que les interphases jouent un rôle "protecteur" dans le joint collé contrairement à un système adhésif/métal présentant une interface. Les interphases présentent donc une différence qui permet de maintenir les propriétés du joint collé. Nous présentons la formation des interphases dans un système époxyde-amine/métal comme résultant de la dissolution de la couche d'oxyde par l'amine (utilisée comme agent réticulant) : cette dissolution de la couche d'oxyde va entraîner la formation de chélates (complexes organo-métalliques) [5, 12] (cf. § 1.1.3.3). Il est donc possible que ces chélates jouent un rôle dans le comportement protecteur des interphases en milieu humide. Des études sur ces complexes ont été effectuées en raison de leur rôle d'inhibiteur de corrosion [12, 153, 154]. Des agents chélateurs (*i.e.* molécules capables de donner une paire d'électron nécessaire pour former une liaison de coordination avec un cation métallique) comme les amines ont été étudiées [12, 153–155] : il a été montré dans le cas de la diaminoethane (DAE) que celle-ci allait s'adsorber sur la couche d'oxyde de l'aluminium soit par adsorption directe de la molécule sur les sites Al-OH ou via un mécanisme d'échange de ligands avec le proton Al-OH₂⁺. Cette adsorption de l'amine a pour conséquence de bloquer les sites réactifs à la surface du métal donnant ainsi un effet d'inhibiteur de corrosion [153]. Il est donc possible que lorsque l'amine vienne se chimisorber à la surface de la couche d'oxyde d'aluminium celle-ci bloque les sites réactifs de la surface d'aluminium empêchant (ou retardant) l'hydrolyse à l'interface de l'interphase/métal et permettant ainsi de conserver les

propriétés d'adhérence de nos assemblages collés, n'entraînant ainsi qu'une plastification du réseau en présence d'eau.

La spectroscopie infra-rouge ne nous montre pas de changement dans les épaisseurs des interphases. Cependant la prise en eau entraîne une augmentation des bandes à 7000 cm^{-1} et 5240 cm^{-1} , montrant ainsi une réaction entre le polymère (groupement hydroxyle à 7000 cm^{-1}) et l'eau. Cette augmentation du rapport des bandes étudiées par rapport à la bande référence peut correspondre à la formation de liaisons hydrogène avec les groupes correspondants aux deux bandes étudiées [147]. Sur les systèmes DGEBA-DETA/Al sans interphase, l'apparition d'une bande à 4530 cm^{-1} est aussi notée au cours de ce vieillissement, correspondant à l'apparition de la seconde T_g observée en DSC. En spectroscopie FT-IR, les bandes relevées correspondant à des combinaisons entre plusieurs groupes chimiques. La bande à 4530 cm^{-1} qui nous a permis de suivre l'évolution des fonctions époxydes, peut correspondre à la combinaison de $-\text{CH}_2$ du groupement époxyde et du $-\text{Ch}$ aromatique [137], mais d'autres auteurs l'associent aussi à la présence des fonctions amines [156]. Il paraît peu probable que la bande observée dans ce cas corresponde à la formation de groupements époxydes ou amines, il est donc plus plausible que cette bande apparaissant à J_7 corresponde à une nouvelle fonction apparaissant grâce à l'hydrolyse. Ceci peut marquer la formation de la nouvelle phase amorphe [62, 63]. Les épaisseurs des interphases restent constantes entre J_0 et J_{120} à $300\text{ }\mu\text{m}$.

L'étude des relaxations sous-vitreuses ω et β en spectroscopie diélectrique au cours d'un vieillissement hygrothermique nous montre des variations pour les deux relaxations expérimentales. De plus, la modélisation montre une augmentation de la conductivité σ_{DC} avec la sorption d'eau : il a été montré que lorsque l'on immerge un échantillon dans l'eau, on va augmenter la sensibilité des structures hydrophiles (formation de liaisons hydrogènes) ce qui va entraîner une augmentation de la conductivité [145]. Une augmentation du rapport d'intensité des bandes OH/référence peut aussi être observée en spectroscopie FT-IR avec la bande à 7000 cm^{-1} (groupement hydroxyle) et à 5240 cm^{-1} (étirement asymétrique et déformation dans le plan des fonctions $-\text{OH}$) montrant ainsi une augmentation du nombre de liaisons hydrogènes formées.

L'augmentation de l'intensité des relaxations de Debye, $\Delta\epsilon$, est aussi relevée (excepté pour les échantillons DGEBA-DETA/Al sans interphase), ce qui montre une augmentation de la mobilité des groupes diphénylpropanes. Ce résultat est surprenant étant donné qu'aucun effet du vieillissement n'est attendu sur cette relaxation [141]. Il serait alors intéressant de pouvoir étudier cette relaxation dans son ensemble en allant à plus haute température (à $25\text{ }^\circ\text{C}$ nous ne pouvons observer que le commencement de celle-ci ; pour rappel, afin d'éviter tout recuit au cours de nos vieillissements nous avons décidé de travailler à des températures inférieures à la T_g).

On notera que les systèmes DGEBA-IPDA voient l'apparition de la relaxation ω , alors qu'à l'état initial celle-ci était absente pour ces systèmes : cette apparition est plus rapide dans le cas des systèmes sans interphase (14 jours contre 120 jours pour les systèmes avec interphase). Ceci démontre une plus grande mobilité des groupes associés à cette relaxation dans les systèmes sans interphase. La mobilité des groupes diphénylpropanes est plus importante dans les systèmes DGEBA-DETA/Al, que dans les systèmes DGEBA-IPDA/Al

(sans interphase). Cette différence pourrait provenir de la différence entre les deux amines. En effet, l'IPDA est une amine cyclo-aliphatique et possède donc un cycle. Celui-ci pourrait diminuer la mobilité du réseau et donc la mobilité des groupes diphenylpropanes. Cependant la plastification va entraîner une augmentation de cette mobilité ayant pour conséquence une apparition de la relaxation ω dans nos données expérimentales. Les systèmes avec interphase se caractérisent par la présence de complexes organométalliques, il est possible que ces complexes organo-métalliques diminuent le volume libre et donc la mobilité du réseau, et que la plastification permette d'augmenter suffisamment cette mobilité afin de voir pouvoir noter l'apparition de cette relaxation ω .

La relaxation β montre une augmentation de son intensité avec la prise en eau, démontrant ainsi une plus grande mobilité moléculaire (due à la plastification du réseau). Ces résultats confirment ceux trouvés en DSC (la diminution de la T_g montre une modification de la matrice polymère qui va entraîner une augmentation de la mobilité moléculaire dans le réseau) et ceux observées en spectroscopie FT-IR avec l'augmentation du rapport d'intensité entre les bandes -OH et référence montrant la formation de liaisons hydrogènes. Donc cette augmentation de la mobilité coïncide avec la diminution de l'adhérence observée en flexion trois points pour les systèmes sans interphase. Nous avons aussi une diminution de la mobilité pour les systèmes avec interphase cependant l'adhérence reste constante au cours du vieillissement.

L'étude des paramètres d'Arrhenius, E_a et τ_0 , montre que l'énergie d'activation calculée avec notre méthode ne varie pas au cours du vieillissement, alors qu'une diminution de celle-ci est attendue [86, 141]. Cette différence peut provenir du fait que nos intervalles contiennent des valeurs infaisables et devraient être affinés afin d'obtenir des résultats plus précis, et ainsi avoir un meilleur suivi de ces paramètres d'Arrhenius. Pour le paramètre pré-exponentiel τ_0 nous observons une augmentation de celui-ci (excepté pour le système DGEBA-DETA/Al avec interphase) ce qui correspond aux résultats attendus dans la littérature [86, 141].

Ce chapitre 4 nous a permis de caractériser des assemblages collés au cours de deux vieillissements différents : un vieillissement "ambient" (température et humidité non contrôlées) et un vieillissement hygrothermique ($T = 6 \pm 1$ °C et humidité > 85 %) pour une période de 120 jours. Le suivi du vieillissement "ambient" nous montre que ce type de vieillissement n'influence pas les propriétés mesurées sur les tests destructifs. SADE nous a permis de modéliser les relaxations sous-vitreuses β et ω , ces deux relaxations ne sont pas influencées par ce vieillissement. Hormis une variation de l'intensité des relaxations de Debye, $\Delta\epsilon$, et de la conductivité, σ_{DC} , ces deux propriétés peuvent être décorrélées grâce à l'algorithme utilisé dans cette thèse.

Le suivi du vieillissement hygrothermique nous a permis de mettre en évidence un caractère "protecteur" des interphases en milieu humide, une perte réversible de la T_g a été relevée en raison de la plastification, contrairement à une interface où une perte d'adhérence et une perte de la T_g irréversible est relevée, en raison d'un phénomène de plastification réversible et d'hydrolyse irréversible. Une des pistes sur ce caractère "protecteur" des interphases viendrait du caractère inhibiteur de corrosion des complexes organo-métalliques. Il serait intéressant de tester le comportement d'interphases formées grâce à d'autres agents réticulants ne possédant pas ce caractère inhibiteur ou de tester ces interphases (formées à base d'amine) en milieu alcalin (il a été montré qu'en fort milieu alcalin la DAE joue un rôle

de catalyseur de corrosion [12]).

La spectroscopie FT-IR nous a permis de mettre en évidence la formation de liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles -OH (confirmée en spectroscopie diélectrique sur la relaxation β). SADE nous a permis de mettre en évidence la variation de la conductivité en milieu humide ainsi que l'augmentation des relaxations de Debye associées à la relaxation β . Il serait aussi intéressant de pouvoir faire un suivi de la relaxation α (caractérisant la T_g en spectroscopie diélectrique) afin de pouvoir analyser l'évolution de la T_g des échantillons utilisés en spectroscopie diélectrique. Il serait intéressant de conduire des tests de vieillissement sur des temps longs afin de voir si l'interphase protège l'assemblage collé sur des temps longs et de tester des vieillissements plus agressifs afin de voir les limites de ce rôle protecteur. Enfin SADE, nous a permis de modéliser de façon automatique (influence peu importante de l'utilisateur sur le résultat) des spectres obtenus en spectroscopie diélectrique grâce à un modèle de somme de relaxations de Debye (cf. § 2.6) et ainsi de pouvoir faire un suivi de l'évolution de ces relaxations de Debye au cours de nos vieillissements.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de caractériser différents assemblages collés et en particulier leur interphase époxyde-amine/Al, au moyen d'un nouvel outil mathématique. Cet outil a été utilisé afin de traiter les données expérimentales obtenues en spectroscopie diélectrique (algorithme SADE). La finalité de ce travail était de pouvoir effectuer un suivi de ces assemblages collés au moyen de tests *in situ*, notamment dans un contexte de vieillissement dans des conditions diverses. Pour cela nous avons effectué des analyses non destructives des assemblages collés par spectroscopie diélectrique au cours de deux vieillissements différents et nous avons complété ces résultats par des analyses destructives comme la DSC, un test d'adhérence et la spectroscopie infra-rouge.

Dans un premier temps, l'état initial a été caractérisé pour les systèmes DGEBA-DETA/Al et DGEBA-IPDA/Al. Nous avons pu ainsi mettre en évidence la présence d'une interphase et la caractériser en épaisseur et en composition chimique. Les analyses destructives ont révélé une différence de propriétés entre le polymère en volume et l'interphase. Ces différences se caractérisent par une plus faible T_g , une adhérence plus faible ainsi que la présence de complexes organométalliques jusqu'à une certaine épaisseur de l'adhésif (300 μm dans notre étude). Ainsi il a été démontré qu'à l'état initial un système sans interphase présente de meilleures propriétés adhésives comparées à un système avec interphase.

La spectroscopie diélectrique nous a permis de caractériser différentes relaxations sous-vitreuses présentes pour les paramètres d'études : la relaxation ω présente à 25 °C, la relaxation β présente pour des températures comprises entre 0 °C et -70 °C et enfin la relaxation γ présente à des températures faibles -100 °C et hautes fréquences. La relaxation ω a tout d'abord été étudiée, celle-ci a été attribuée aux groupes diphenylpropanes ainsi qu'à l'effet de la conductivité σ_{DC} . Nous avons pu remarquer qu'en augmentant la quantité de groupes diphenylpropanes (-O-C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-), nous avons entraîné une augmentation de son intensité, que l'on retrouve au travers de l'augmentation de $\Delta\epsilon_i$. En plus de cette augmentation de l'intensité, une augmentation de la conductivité σ_{DC} a pu être mise en évidence qui pourrait résulter de l'allongement de la distribution entre nœuds de réticulation entraînant une diminution de la concentration des zones peu conductrices (telles que les bouts de chaînes). Grâce à l'algorithme SADE nous avons pu décorréler ces deux paramètres afin d'identifier si l'augmentation de l'intensité observée expérimentale résultait d'une augmentation de conductivité et/ou de l'intensité (marquée par une augmentation de $\Delta\epsilon$). Ensuite l'étude de la relaxation β nous a permis d'associer celle-ci aux groupes hydroxyéthers (O-CH₂-CH-OH-CH₂), après avoir fait varier la stœchiométrie et donc en influençant la for-

mations de ces groupes. Enfin, la variation de la stoechiométrie a mis en évidence l'apparition d'une relaxation expérimentale aux hautes fréquences et faibles températures présentes aussi pour les échantillons polymérisés avec une interphase, la relaxation γ . Celle-ci a été attribuée à un excès de groupes époxydes : "forcé" car imposé par l'utilisateur lors de l'élaboration d'échantillons présentant une faible stoechiométrie $r < 1$ mais aussi "naturelle" lorsque celle-ci ne provient pas d'une intention de l'expérimentateur dans le cadre de la formation des interphases.

Après avoir caractérisé l'état initial nous avons présenté les résultats liés aux deux vieillissements appliqués : le vieillissement "ambient" (température et humidité non contrôlées) et le vieillissement hygrothermique (humidité $> 85\%$ et température de $6 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les tests non destructifs effectués au cours du vieillissement "ambient" (l'adhérence, la T_g , la composition chimique des interphases/interfaces) n'ont montré aucune variation au cours du vieillissement avec, comme pour l'état initial, de meilleures propriétés d'adhérence et des T_g plus élevées dans le cas des échantillons polymérisés sans interphase. La spectroscopie diélectrique et la modélisation obtenue par SADE, pour ce même vieillissement, ne nous montrent pas de changements dans les propriétés des relaxations sous-vitreuses excepté une diminution de l'intensité $\Delta\epsilon$ et de la conductivité σ_{DC} pour la relaxation ω (présente aux basses fréquences à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) au bout de 60 jours de vieillissement sur des échantillons DGEBA-DETA/Al sans interphase.

Le vieillissement hygrothermique (température de $6 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ et taux d'humidité supérieur à 85%) nous a mené à de nombreuses variations dans les propriétés d'adhérence et la T_g . Tout d'abord nous avons pu voir une différence du vieillissement entre les échantillons avec et sans interphases. Une diminution de la T_g avec la prise en eau a été relevée dans les deux cas mais après évaporation de l'eau, les échantillons avec interphase récupèrent une T_g identique à l'état initial contrairement aux échantillons sans interphase qui présentent une T_g plus faible. Ceci montre respectivement un vieillissement réversible (interphase) dans un cas et irréversible (sans interphase) dans un autre cas. De plus, nous avons pu observer l'apparition d'une seconde T_g pour des systèmes DGEBA-DETA/Al sans interphase, T_g attribuée à l'apparition d'une nouvelle phase amorphe indiquant ainsi une nouvelle structure du réseau.

Pour tous les échantillons sans interphase étudiés, la prise en eau s'accompagne d'une diminution de l'adhérence, contrairement aux échantillons avec interphase qui gardent une adhérence constante. En spectroscopie diélectrique, la prise en eau entraîne une augmentation de l'intensité des relaxations expérimentales (que l'on retrouve sur les relaxations de Debye retrouvées par l'algorithme SADE, notamment sur la relaxation β). De plus, l'apparition de la relaxation ω dans les systèmes DGEBA-IPDA/Al avec et sans interphase (plus rapide dans le cas des systèmes sans interphase) a aussi été relevée. De plus, nous avons vu que l'interphase possédant une adhérence plus faible qu'une interface adhésif/métal (celle-ci pouvant varier suivant le substrat et le type de traitement de surface utilisé), présente des propriétés intéressantes, notamment en milieu de forte humidité. Ceci permet ainsi une meilleure tenue des assemblages collés, probablement due à la présence des complexes organométalliques. Il est possible que ces complexes organo-métalliques (formés à partir de la chimisorption de l'amine sur la surface d'(hydr)oxyde) en raison de leur caractère d'inhibiteur de corrosion

dans certains environnements permettent de protéger l'assemblage collé de la dégradation engendrée par l'eau à l'interphase adhésif/substrat, permettant ainsi de conserver une adhérence constante pendant le vieillissement.

Pour de futures études, il semble important d'améliorer l'algorithme SADE afin de n'avoir que des boîtes faisables et non indéterminées (contenant des points faisables et non faisables) et ainsi avoir une meilleure appréhension des relaxations de Debye et de leur comportement. Un autre enjeu de l'analyse par intervalle serait de pouvoir rendre son utilisation universelle en choisissant un modèle adapté aux types d'expériences menées (par exemple il pourrait être utilisé pour déconvoluer des pic en spectroscopie FTIR). Pour le moment, l'algorithme SADE ne fonctionne que sur des problèmes de spectroscopie diélectrique avec un modèle en partie programmé (rappelons qu'une partie du modèle, le nombre de relaxations, est déterminé par l'algorithme). À l'heure actuelle, de tels changements nécessitent que l'utilisateur modifie lui-même le code de l'algorithme (et donc qu'il possède de solides connaissances dans le domaine de la programmation).

Il serait intéressant dans de futures études de faire des vieillissements de plus longue durée ou de tester des vieillissements plus agressifs (100 % d'humidité et hautes températures ou au contraire très basse température, une température de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ étant considérée comme polaire dans le secteur de l'aéronautique, ou en milieu salin). Une plus longue durée permettrait de mesurer la durée de l'effet protecteur des interphases. Une étude complète du spectre diélectrique serait aussi intéressante afin d'avoir des informations sur la relaxation α (caractéristique de la T_g) et de pouvoir observer entièrement les relaxations γ et ω et ainsi pouvoir étudier plus précisément ces deux relaxations et pouvoir appliquer la loi d'Arrhénius selon la méthode utilisée dans cette thèse (utiliser la relaxation de Debye la plus intense nécessite d'avoir atteint le sommet de la relaxation expérimentale, or sur les deux relaxations nous ne pouvons avoir accès qu'à leur commencement). La curiosité conduirait alors à d'étudier si la nature des complexes organométalliques va toujours créer cette propriété protectrice dans un milieu humide. Il serait aussi intéressant de tester différents agents réticulants (autres que des amines) ne possédant pas de caractère inhibiteur de corrosion (ou alors de placer les assemblages dans un milieu où ces complexes organo-métalliques vont favoriser la corrosion comme des milieux alcalins) afin de vérifier si l'interphase garde son rôle protecteur. Évidemment l'objectif à termes est une meilleure compréhension des causes de défaillance de ce type d'assemblages collés pour être plus à même de proposer des solutions alternatives.

Cette étude a permis de mettre en évidence une propriété protectrice des interphases dans un milieu humide (humidité $> 85\%$) à faible température ($T = 6 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ceci peut sembler important pour des utilisations de ce type d'adhésif et dans les applications rencontrant ce type d'environnement. Alors que pour des applications en environnement dit ambiant, il semble qu'une polymérisation sans interphase soit préférable en raison de meilleures propriétés et d'un vieillissement qui n'a pas d'influence sur ces propriétés (pour la durée de vieillissement étudiée).

Bibliographie

- [1] M. Aufray, A. Brochier, and W. Possart, “Interval analysis applied to dielectric spectroscopy : a guaranteed parameter estimation,” in *16th IFAC Symposium on System Identification*, (Brussels, Belgium), pp. pp. 458–463, 2012.
- [2] S. Bentadjine, *Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases époxy-diamine / métal*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2000.
- [3] J. Bouchet, *Influence des propriétés d’interphase sur les comportements d’éléments structuraux de multi-matériaux carbone-époxy/aluminium : cas des absorbeurs d’énergie*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 2000.
- [4] A. Roche, A. B. Jr., and J. Solomon, “A three-point flexure test configuration for improved sensitivity to metal/ adhesive interfacial phenomena,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 2, no. 4, pp. 249 – 254, 1982.
- [5] M. G. Barthès-Labrousse, “Mechanisms of Formation of the Interphase in Epoxy-amine/aluminium Joints,” *Journal of adhesion*, vol. 88, no. 8, SI, pp. 699–719, 2012.
- [6] A. Roche, J. Bouchet, and S. Bentadjine, “Formation of epoxy-diamine/metal interphases,” *International Journal of adhesion and adhesives*, vol. 22, no. 6, pp. 431 – 441, 2002.
- [7] D. F. Rohr and M. T. Klein, “Modeling diffusion and reaction in epoxy-amine linear polymerization kinetics,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 27, no. 8, pp. 1361–1366, 1988.
- [8] M. Aufray, *Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005.
- [9] B.-L. Denq, Y.-S. Hu, L.-W. Chen, W.-Y. Chiu, and T.-R. Wu, “The curing reaction and physical properties of dgeba/deta epoxy resin blended with propyl ester phosphazene,” *Journal of applied Polymer Science*, vol. 74, no. 1, pp. 229–237, 1999.
- [10] S. Bentadjine, R. Petiaud, A. A. Roche, and V. Massardier, “Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates,” *Polymer*, vol. 42, no. 14, pp. 6271 – 6282, 2001.
- [11] M. Aufray and A. A. Roche, “Is gold always chemically passive : Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases,” *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 7, pp. 1936 – 1941, 2008.

- [12] D. Mercier and M.-G. Barthes-Labrousse, "The role of chelating agents on the corrosion mechanisms of aluminium in alkaline aqueous solutions," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 2, pp. 339 – 348, 2009.
- [13] L. Wu, M.-T. Hoa, Suong V., and Ton-That, "Effects of composition of hardener on the curing and aging for an epoxy resin system," *Journal of applied Polymer Science*, vol. 99, no. 2, pp. 580–588, 2006.
- [14] M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, and J. W. Gillespie Jr., "Relationships between stoichiometry, microstructure, and properties for amine-cured epoxies," *Journal of applied Polymer Science*, vol. 71, no. 5, pp. 699–712, 1999.
- [15] J. Chen, T. Nakamura, K. Aoki, Y. Aoki, and T. Utsunomiya, "Curing of epoxy resin contaminated with water," *Journal of applied Polymer Science*, vol. 79, no. 2, pp. 214–220, 2001.
- [16] L. Wu, S. V. Hoa, and M.-T. Ton-That, "Effects of water on the curing and properties of epoxy adhesive used for bonding frp composite sheet to concrete," *Journal of applied Polymer Science*, vol. 92, no. 4, pp. 2261–2268, 2004.
- [17] J. Galy, A. Sabra, and J.-P. Pascault, "Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry," *Polymer Engineering & Science*, vol. 26, no. 21, pp. 1514–1523, 1986.
- [18] V. Bellenger, W. Dhaoui, J. Verdu, J. Galy, Y. Won, and J. Pascault, "Glass transition temperature predictions for non-stoichiometric epoxide-amine networks," *Polymer*, vol. 30, no. 11, pp. 2013 – 2018, 1989.
- [19] S. Cukierman, J.-L. Halary, and L. Monnerie, "Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 131–133, Part 2, pp. 898 – 905, 1991.
- [20] A. Pierre, O. Sindt, N. Thorne, J. Perez, and J. Gerard, "From dynamic mechanical properties to plastic strain behavior of epoxy networks. Effect of the network architecture," *Macromolecular symposia*, vol. 147, pp. 103–112, 1999.
- [21] J. K. Gillham, "Formation and properties of thermosetting and high tg polymeric materials," *Polymer Engineering & Science*, vol. 26, no. 20, pp. 1429–1433, 1986.
- [22] J.-P. Pascault, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting polymers*. Marcel Dekker, New York, 2002.
- [23] W. Possart, J. K. Krüger, C. Wehlack, U. Müller, C. Petersen, R. Bactavatchalou, and A. Meiser, "Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, no. 1, pp. 60 – 79, 2006.
- [24] J. W. McBain and D. G. Hopkins, "Films of adhesives," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 30, no. 1, pp. 114–125, 1925.
- [25] B. V. Derjaguin and V. P. Smilga, "Electronic theory of adhesion," *Journal of applied Physics*, vol. 38, no. 12, pp. 4609–4616, 1967.

- [26] S. S. Voyutskii and V. L. Vakula, "The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion," *Journal of applied Polymer Science*, vol. 7, no. 2, pp. 475–491, 1963.
- [27] J. Bikerman, *The Science of adhesive Joints*. 1968.
- [28] S. Sharpe, "Theory gives direction to adhesion work," *Chemical & Engineering News archive*, vol. 41, no. 15, pp. 67–88, 1963.
- [29] S. Buchan, "Bonding of rubber to metals," *Institution of the Rubber Industry*, vol. 20, p. 205, 1943.
- [30] S. Herasati, L. Zhang, and H. Ruan, "A new method for characterizing the interphase regions of carbon nanotube composites," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 51, no. 9, pp. 1781 – 1791, 2014.
- [31] C. Nies, C. Wehlack, H. Ehbing, D. J. Dijkstra, and W. Possart, "Adhesive Interactions of Polyurethane Monomers with Native Metal Surfaces," *Journal of adhesion*, vol. 88, pp. 665–683, 2012.
- [32] W. Possart and S. Dieckhoff, "Adhesion mechanisms in a cyanurate prepolymer on silicon and on aluminium," *International Journal of adhesion and adhesives*, vol. 19, no. 6, pp. 425 – 434, 1999.
- [33] C. Wehlack and W. Possart, "Formation, structure and morphology of polyurethane-metal interphases," in *5th international EEIGM/AMASE/FORGEMAT conference on advanced materials research*, 2009.
- [34] C. Wehlack, W. Possart, J. K. Krueger, and U. Mueller, "Epoxy and polyurethane networks in thin films on metals - Formation, structure, properties," *Soft materials*, vol. 5, pp. 87–134, 2007.
- [35] E. W. Thornton and P. G. Harrison, "Tin oxide surfaces. part 1.-surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin(iv) oxide," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 71, pp. 461–472, 1975.
- [36] D. D. Eley, G. M. Kiwanuka, and C. H. Rochester, "Infra-red study of the reactions between ethyl isocyanate and the surface of magnesium oxide," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 70, pp. 1099–1108, 1974.
- [37] W. Possart, "Experimental and theoretical description of the electrostatic component of adhesion at polymer/metal contacts," *International Journal of adhesion and adhesives*, vol. 8, no. 2, pp. 77 – 83, 1988.
- [38] J. Cognard, "The metal/polymer interphase in adhesive joints," *International journal of adhesion & adhesives*, vol. 11, 1991.
- [39] R. Giunta and R. Kander, "Failure surface analysis of polyimide/titanium notched coating adhesion specimens," *Journal of adhesion*, vol. 77, no. 3, pp. 183–214, 2001. 23rd annual Meeting of the adhesion-Society, Myrtle Beach, South Carolina, Feb 20-23, 2000.
- [40] Y. Bao, J. Gao, and D. T. Gawne, "Crack formation and its prevention in PVD films on epoxy coatings," *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, pp. 15–21, 2010.

BIBLIOGRAPHIE

- [41] J. Kanzow, P. S. Horn, M. Kirschmann, V. Zaporojtchenko, K. Dolgner, F. Faupel, C. Wehlack, and W. Possart, "Formation of a metal/epoxy resin interface," *Applied Surface Science*, vol. 239, no. 2, pp. 227 – 236, 2005.
- [42] L. Drzal, "The Interphase in Epoxy Composites," *Advances in Polymer Science*, vol. 75, pp. 1–32, 1986.
- [43] M. R. Piggott, "The effect of the interface/interphase on fiber composite properties," *Polymer Composites*, vol. 8, no. 5, pp. 291–297, 1987.
- [44] A. A. Roche, "Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence," *Le vide, les couches minces*, vol. 257, pp. 197–230, 1991.
- [45] J. Schultz, "Effect of orientation and organization of polymers at interfaces on adhesive strength," *The Journal of Adhesion*, vol. 37, no. 1-3, pp. 73–81, 1992.
- [46] M.-G. Barthès-Labrousse, "Adhesion mechanisms at amine-cured epoxy/aluminium interfaces," *The Journal of adhesion*, vol. 57, no. 1-4, pp. 65–75, 1996.
- [47] M. Aufray and A. A. Roche, *Adhesion - Current Research and application*, ch. Properties of the interphase epoxy-amine / metal : Influences from the nature of the amine and the metal, pp. 89–102. WILEY, 2005.
- [48] M. Kanerva, E. Sarlin, and O. Saarela, "Variation in mode {II} dominated interface fracture of stainless steel-epoxy bonds. part 1 : Mechanical testing," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 99, no. 0, pp. 147–158, 2013.
- [49] R. E. Cuthrell, "Macrostructure and environment-influenced surface layer in epoxy polymers," *Journal of applied Polymer Science*, vol. 11, no. 6, pp. 949–952, 1967.
- [50] G. Hahn, O et Kotting, "Study of the polymer structures in the adhesive layer of bonded metal joints," *Kunststoffe-German plastics*, vol. 74, no. 4, pp. 238–240, 1984.
- [51] P. Montois, V. Nassiet, J. A. Petit, and Y. Baziard, "Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases : Part i : Thermal and thermomechanical behaviour," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, no. 6, pp. 391 – 399, 2006.
- [52] J. Chung, M. Munz, and H. Sturm, "Stiffness variation in the interphase of amine-cured epoxy adjacent to copper microstructures," *Surface and interface analysis*, vol. 39, no. 7, pp. 624–633, 2007.
- [53] W. Zhang, W. Luo, a. Hu, and M. Li, "Adhesion improvement of Cu-based substrate and epoxy molding compound interface by hierarchical structure preparation," *Microelectronics reliability*, vol. 52, no. 6, pp. 1157–1164, 2012.
- [54] C. Sperandio, J. Bardon, A. Laachachi, H. aubriet, and D. Ruch, "Influence of plasma surface treatment on bond strength behaviour of an adhesively bonded aluminium-epoxy system," *International Journal of adhesion and adhesives*, vol. 30, pp. 720–728, 2010.
- [55] V. Safavi-ardebili, A. Sinclair, and J. Spelt, "Experimental investigation of the interphase in an epoxy-aluminum system," *Journal of adhesion*, vol. 62, no. 1-4, pp. 93–111, 1997.

- [56] F. Zhang, H.-P. Wang, C. Hicks, X. Yang, B. E. Carlson, and Q. Zhou, "Experimental study of initial strengths and hygrothermal degradation of adhesive joints between thin aluminum and steel substrates," *International Journal of adhesion and adhesives*, vol. 43, pp. 14–25, 2013.
- [57] A. Aref-Azar, F. Arnoux, F. Biddlestone, and J. Hay, "Physical ageing in amorphous and crystalline polymers. part 2. polyethylene terephthalate," *Thermochimica Acta*, vol. 273, no. 0, pp. 217 – 229, 1996.
- [58] B. Kumar, S. Koka, S. J. Rodrigues, and M. Nookala, "Physical aging effects on conductivity in polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 156, no. 1–2, pp. 163 – 170, 2003.
- [59] I. Barashkova and V. Ivanov, "The comparison of radiation and photochemical stability of luminophores in polystyrene scintillators," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 60, no. 2–3, pp. 339 – 343, 1998.
- [60] B. Ray, "Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 298, no. 1, pp. 111 – 117, 2006.
- [61] S. Montserrat, P. Colomer, and J. Belana, "Physical ageing studies on amorphous poly(ethylene terephthalate). part 1.-enthalpic relaxation and electret properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 2, pp. 217–223, 1992.
- [62] C. Bockenheimer, D. Fata, and W. Possart, "New aspects of aging in epoxy networks. I. Thermal aging," *Journal of applied polymer science*, vol. 91, pp. 361–368, 2004.
- [63] D. Fata and W. Possart, "Aging behavior of a hot-cured epoxy system," *Journal of applied polymer science*, vol. 99, pp. 2726–2736, 2006.
- [64] I. Alig, W. Jenninger, and J. Schawe, "Curing kinetics of phase separating thermosets studied by DSC, TMDSC and dielectric relaxation spectroscopy," *Thermochimica Acta*, vol. 330, no. 1–2, pp. 167 – 174, 1999.
- [65] B. De'Neve and M. Shanahan, "Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra," *Polymer*, vol. 34, no. 24, pp. 5099 – 5105, 1993.
- [66] U. T. Kreibich and R. Schmid, "Inhomogeneities in epoxy resin networks," *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, vol. 53, no. 1, pp. 177–185, 1975.
- [67] T. M. H. Nguyen, *Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : Cinétique de réticulation- vieillissement hydrolytique*. Thèse de doctorat, 2007.
- [68] J. Zhou and J. Lucas, "Hygrothermal effects of epoxy resin. part i : the nature of water in epoxy," *Polymer*, vol. 40, no. 20, pp. 5505–5512, 1999.
- [69] P. Calvez, S. Bistac, M. Brogly, J. Richard, and D. Verchère, "Mechanisms of interfacial degradation of epoxy adhesive/galvanized steel assemblies : Relevance to durability," *The Journal of adhesion*, vol. 88, no. 2, pp. 145–170, 2012.
- [70] A. Roy and S. Touzain, "Characterization of adhesive ageing using mechanical and electrochemical inspection," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 20, no. 2–3, pp. 143–160, 2006.

BIBLIOGRAPHIE

- [71] S. Karad, F. Jones, and D. Attwood, "Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices. Part II. The reverse thermal effect," *Polymer*, vol. 43, pp. 5643–5649, 2002.
- [72] M. Adamson, "Thermal-expansion and swelling of cured epoxy-resin used in graphite-epoxy composite-materials," *Journal Of Materials Science*, vol. 15, no. 7, pp. 1736–1745, 1980.
- [73] M. Gilbert, N. Schneider, and W. Macknight, "Mechanism Of The Dicyandiamide Epoxide Reaction," *Macromolecules*, vol. 24, pp. 360–369, 1991.
- [74] A. Tcharkhtchi, P. Bronnec, and J. Verdu, "Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks," *Polymer*, vol. 41, pp. 5777–5785, 2000.
- [75] A. Chateauminois, B. Chabert, J. Soulier, and L. Vincent, "Dynamic-Mechanical analysis Of Epoxy Composites Plasticized By Water - artifact and Reality," *Polymer Composites*, vol. 16, pp. 288–296, 1995.
- [76] J. Holubka and W. Chun, "Evaluation of adhesively bonded composite/metal bonds in simulated automotive service environments," in *Adhesives, Sealants, and Coatings for Space and Harsh Environments*, vol. 37, pp. 213–225, Springer US, 1988.
- [77] C. Maggana and P. Pissis, "TDSC studies of the effects of plasticizer and water on the sub- T_g relaxations of an epoxy resin system.," *Journal of macromolecular science-physics*, vol. 36, no. 6, pp. 749–772, 1997.
- [78] K. Ivanova, R. Pethrick, and S. Affrossman, "Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cured DGEBA epoxy resin. II. Dynamic mechanical thermal analysis," *Journal of applied polymer science*, vol. 82, no. 14, pp. 3477–3485, 2001.
- [79] V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel, "Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures," *Journal of Materials Science*, vol. 24, no. 1, pp. 63–68, 1989.
- [80] S. Luo, J. Leisen, and C. Wong, "Study on mobility of water and polymer chain in epoxy for microelectronic applications," in *51st electronic components & technology conference*, electronic components & technology conference, pp. 149–154, IEEE Components, Packaging & Mfg Technol Soc; Electr Components, assemblies & Mat assoc, 2001. 51st Electronic Components and Technology Conference (ECTC), Orlando, FL, May 29-JUN 01, 2001.
- [81] M. Antoon, J. Koenig, and T. Serafini, "Fourier-Transform Infrared Study Of The Reversible Interaction Of Water and a Crosslinked Epoxy Matrix," *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 19, no. 10, pp. 1567–1575, 1981.
- [82] C. Browning, "Mechanisms Of Elevated-Temperature Property Losses In High Performance Structural Epoxy-Resin Matrix Materials after Exposures To High Humidity Environments," *Polymer Engineering and Science*, vol. 18, no. 1, pp. 16–24, 1978.

BIBLIOGRAPHIE

- [83] V. Bellenger, J. Verdu, J. Francillette, P. Hoarau, and E. Morel, "Infrared Study Of Hydrogen-Bonding In amine-Cross-Linked Epoxies," *Polymer*, vol. 28, pp. 1079–1086, 1987.
- [84] D. Colombini, J. Martinez-Vega, and G. Merle, "Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system," *Polymer*, vol. 43, no. 16, pp. 4479–4485, 2002.
- [85] L. Elsaad, M. Darby, and B. Yates, "Moisture absorption By Epoxy-Resins - The Reverse Thermal Effect," *Journal Of Materials Science*, vol. 25, no. 8, pp. 3577–3582, 1990.
- [86] J. Mijovic, N. Miura, and S. Soni, "Local dynamics of adhesives in aggressive environment in the pre-damage stage," *Journal of adhesion*, vol. 76, no. 2, pp. 123–150, 2001. 23rd annual Meeting of the adhesion-Society, Myrtle Beach, South Carolina, Feb 20-23, 2000.
- [87] G. Xiao and M. Shanahan, "Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing," *Polymer*, vol. 39, pp. 3253–3260, 1998.
- [88] A. Mubashar, I. Ashcroft, G. Critchlow, and A. Crocombe, "Moisture absorption-desorption effects in adhesive joints," *International Journal of adhesion and adhesives*, vol. 29, no. 8, pp. 751 – 760, 2009.
- [89] A. Meiser and W. Possart, "Epoxy-Metal Interphases : Chemical and Mechanical aging," *Journal of adhesion*, vol. 87, no. 4, pp. 313–330, 2011.
- [90] F. P. S. Wiks, Z.W.; Jones, *Organic coatings : science and technology*. Wiley/interscience, New-York, 1994.
- [91] N. S. Sangaj and V. Malshe, "Permeability of polymers in protective organic coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 50, no. 1, pp. 28 – 39, 2004.
- [92] A. J. Kinloch, "Interfacial fracture mechanical aspects of adhesive bonded joints—a review," *The Journal of Adhesion*, vol. 10, no. 3, pp. 193–219, 1979.
- [93] K. Vine, P. Cawley, and A. Kinloch, "The correlation of non-destructive measurements and toughness changes in adhesive joints during environmental attack," *Journal of adhesion*, vol. 77, no. 2, pp. 125–161, 2001.
- [94] O. V. Startsev, A. S. Krotov, B. V. Perov, and Y. M. Vapirov, "Interaction of water with polymers under their climatic ageing," in *European Conference on advanced materials and processes ; 245-254 Advanced materials and processes European conference ; 4th, Advanced materials and processes*, 1995.
- [95] B. Parker, "Adhesive bonding of fibre-reinforced composites," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 14, no. 2, pp. 137 – 143, 1994.
- [96] Y. Joliff, W. Rekik, L. Belec, and J. Chailan, "Study of the moisture/stress effects on glass fibre/epoxy composite and the impact of the interphase area," *Composite Structures*, vol. 108, pp. 876 – 885, 2014.

BIBLIOGRAPHIE

- [97] I. Linossier, F. Gaillard, M. Romand, and T. Nguyen, "Aspectroscopic technique for studies of water transport along the interface and hydrolytic stability of polymer/substrate systems," *Journal of adhesion*, vol. 70, no. 3-4, pp. 221–239, 1999.
- [98] H. Hand, C. Arah, D. McNamara, and M. Mecklenburg, "Effects of environmental exposure on adhesively bonded joints," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 11, pp. 15 – 23, 1991.
- [99] R. Casalini, S. Corezzi, A. Livi, G. Levita, and P. a. Rolla, "Dielectric parameters to monitor the crosslink of epoxy resins," *J appl Polym Sci*, vol. 65, pp. 17–25, 1997.
- [100] R. Casalini, D. Fioretto, A. Livi, M. Lucchesi, and P. A. Rolla, "Influence of the glass transition on the secondary relaxation of an epoxy resin," *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 3016–3021, 1997.
- [101] J. Heijboer, "The torsion pendulum in the investigation of polymer," *Polymer Engineering & Science*, vol. 19, no. 10, pp. 664–675, 1979.
- [102] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers," *Polymer*, vol. 8, pp. 161–210, 1967.
- [103] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids," *Journal of the american Chemical Society*, vol. 77, no. 14, pp. 3701–3707, 1955.
- [104] C. Willems, *A Dielectric Study of Melting and Cristallization of Semi-Rigid and Flexible-Chain Polymers*. Thèse de doctorat, Université Technique de Delft (Pays-Bas), 1995.
- [105] S. Diaham, *Étude du comportement sous haute température de matériaux polyimide en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteur grand gap*. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007.
- [106] P. Debye, *Polar molecules*. Lancaster Press, Lancaster, 1929.
- [107] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.
- [108] D. W. Davidson and R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, no. 12, pp. 1484–1490, 1951.
- [109] D. N. C. Christophe, "Métaphore de l'incertitude de mesure." http://fr.wikipedia.org/wiki/Erreur_%28m%C3%A9trologie%29, 2013.
- [110] A. Brochier, M. aufray, and W. Possart, *Materials with complex behaviour : Modelling, Simulation, Testing and applications*, vol. 3 of *advanced structured materials*, ch. Dielectric Spectra analysis : Reliable Parameter Estimation Using Interval analysis, pp. 99–126. Springer (Germany), 2010.
- [111] T. Raissi, L. Ibos, and C. Y. Ramdani, N., "Guaranteed method for the estimation of dielectric relaxation models parameters," in *8th IEEE International Conference On Solid Dielectrics ICSD*, Toulouse, 2004.

BIBLIOGRAPHIE

- [112] L. Jaulin and E. Walter, "Set inversion via interval analysis for nonlinear bounded-error estimation," *Automatica*, vol. 29, pp. 1053–1064, 1993.
- [113] T. Raissi, N. Ramdani, L. Ibos, and C. Y., "A reliable method for the estimation of dielectric relaxation models parameters," in *Proceedings Of The 5th Int. Conf. Inverse Problems In Engineering : Theory & Practice*, vol. III, p. R01, Cambridge, Leeds University Press, Leeds, 2005.
- [114] A. Brochier, M. Aufray, and W. Possart, "Dielectric Spectra Analysis : Reliable Parameter Estimation Using Interval Analysis," in *Materials with complex behaviour modelling, simulation, testing, and applications* (Ochsner, A and DaSilva, LFM and Altenbach, H, ed.), vol. 3 of *Advanced Structured Materials*, pp. 99–123, 2010. 3rd International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting (ACE-X 2009), Rome, ITALY, JUN 22-23, 2009.
- [115] F. Khemane, *Estimation fréquentielle par modèle non entier et approche ensembliste – Application à la modélisation de la dynamique du conducteur*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2011.
- [116] Goodfellow, *Catalogue*. Goodfellow, Lille, 2012.
- [117] D. H. Nguyen, *Étude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 2005.
- [118] J. Boye, P. Demont, and C. Lacabanne, "Secondary retardation modes in diglycidyl ether of bisphenol-a-diamino diphenyl methane networks," *Journal of polymer science part B-Polymer physics*, vol. 32, no. 8, pp. 1359–1369, 1994.
- [119] P. N. Patil, S. K. Rath, S. K. Sharma, K. Sudarshan, P. Maheshwari, M. Patri, S. Praveen, P. Khandelwal, and P. K. Pujari, "Free volumes and structural relaxations in diglycidyl ether of bisphenol-A based epoxy-polyether amine networks," *Soft Matter*, vol. 9, no. 13, pp. 3589–3599, 2013.
- [120] J. Charlesworth, "Effect of crosslink density on the molecular relaxations in diepoxide-diamine network polymers part 1. the glassy region," *Polymer engineering and science*, vol. 28, no. 4, pp. 221–229, 1988.
- [121] J. G. Williams, "The beta relaxation in epoxy resin-based networks," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, no. 12, pp. 3433–3444, 1979.
- [122] H. Couderc, M. Frechette, E. David, and S. Savoie, "Study of dielectric relaxation of epoxy composites containing micro and nano particles," *IEEE Transactions on*, vol. 20, no. 2, pp. 592–600, 2013.
- [123] F. R. Dammont and T. K. Kwei, "Dynamic mechanical properties of aromatic, aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins," *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, vol. 5, no. 4, pp. 761–769, 1967.
- [124] O. Delatycki, J. C. Shaw, and J. G. Williams, "Viscoelastic properties of epoxy-diamine networks," *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, vol. 7, no. 5, pp. 753–762, 1969.

BIBLIOGRAPHIE

- [125] J. M. Charlesworth, "Effect of crosslink density on molecular relaxations in diepoxide-diamine network polymers. part 2. the rubbery plateau region," *Polymer Engineering & Science*, vol. 28, no. 4, pp. 230–236, 1988.
- [126] V. Nassiet, J. P. Habas, B. Hassoune-Rhabbour, Y. Baziard, and J. A. Petit, "Correlation between viscoelastic behavior and cooling stresses in a cured epoxy resin system," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, no. 3, pp. 679–690, 2006.
- [127] M. Ochi, M. Shimbo, M. Saga, and N. Takashima, "Mechanical and dielectric relaxations of epoxide resins containing spiro-ring structure," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 24, no. 10, pp. 2185–2195, 1986.
- [128] M. Ochi, S. Zhu, and M. Shimbo, "Mechanical relaxation properties of spiro-type epoxide resins cured with acid anhydrides," *Polymer*, vol. 27, no. 10, pp. 1569 – 1573, 1986.
- [129] T.-D. Chang and J. O. Brittain, "Studies of epoxy resin systems : Part c : Effect of subtg aging on the physical properties of a fully cured epoxy resin," *Polymer Engineering & Science*, vol. 22, no. 18, pp. 1221–1227, 1982.
- [130] S. Pangrle, C. S. Wu, and P. H. Geil, "Low temperature relaxation of dgeba epoxy resins : A thermally stimulated discharge current (TDSC) study," *Polymer Composites*, vol. 10, no. 3, pp. 173–183, 1989.
- [131] J. Mijovic and H. Zhang, "Local dynamics and molecular origin of polymer network water interactions as studied by broadband dielectric relaxation spectroscopy, ftir, and molecular simulations," *Macromolecules*, vol. 36, no. 4, pp. 1279–1288, 2003.
- [132] E. Oleinik, "Epoxy-aromatic amine networks in the glassy state structure and properties," *Advances in polymer science*, vol. 80, pp. 49–99, 1986.
- [133] Y. P. Mamunya, M. V. Iurzhenko, E. V. Lebedev, S. S. Ischenko, G. Boiteux, and G. Seytre, "Dielectric and thermal-mechanical properties of hybrid organic-inorganic polymer systems based on isocyanate-containing oligomers," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 353, no. 47-51, pp. 4288–4292, 2007. 4th Conference of the International-Dielectric-Society/9th International Conference on Dielectric and Related Phenomena, Poznan, Pologne, sep 03-07, 2006.
- [134] E. Chailleux, *Suivi en multidétection in situ des processus de polymérisation des systèmes époxydes pour matériaux composites*. Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, 2001.
- [135] J. Boye, *Étude de réseaux polyépoxy DGEBA - DDM par fluage thermostimulé : corrélation, structure, propriétés anélastiques*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse 3, 1990.
- [136] C. Hamciuc, D. Serbezeanu, I.-D. Carja, T. Vlad-Bubulac, V.-E. Musteata, V. Forrat Perez, C. Guillem Lopez, and A. Lopez Buendia, "Effect of dolo units and of polydimethylsiloxane segments on the properties of epoxy resins," *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 24, pp. 8520–8529, 2013.

BIBLIOGRAPHIE

- [137] N. Poisson, *Nouvelles formulations époxy renforcées pour préimpregnation hot-melt : réactivité, rhéologie, mise en œuvre et propriétés mécaniques*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 1996.
- [138] N. Causse, L. Q. Cortes, E. Dantras, C. Tonon, M. Chevalier, H. Combes, P. Guigue, and C. Lacabanne, “New bonded assembly configuration for dynamic mechanical analysis of adhesives,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 46, pp. 1 – 6, 2013.
- [139] S. D. Pandita, L. Wang, R. S. Mahendran, V. R. Machavaram, M. S. Irfan, D. Harris, and G. F. Fernando, “Simultaneous dsc-ftir spectroscopy : Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system,” *Thermochimica Acta*, vol. 543, no. 0, pp. 9 – 17, 2012.
- [140] M. González, J. C. Cabanelas, and J. Baselga, “Applications of ftir on epoxy resins - identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake,” *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, 2012.
- [141] M. Chevalier, *Vieillissement hygrothermique d’assemblages structuraux polyépoxy : analyse de la mobilité moléculaire par spectroscopie diélectrique dynamique*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse 3, 2008.
- [142] P. Montois, *Durabilité d’assemblages collés structuraux époxyde/alliage de titane – application à l’étude d’une interphase modèle*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2003.
- [143] E. Legghe, E. Aragon, L. Bélec, A. Margaillan, and D. Melot, “Correlation between water diffusion and adhesion loss : Study of an epoxy primer on steel,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 66, no. 3, pp. 276 – 280, 2009.
- [144] S. Popineau and M. E. Shanahan, “Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, no. 5, pp. 363 – 370, 2006.
- [145] Y. Mamunya, A. Kanapitsas, P. Pissis, G. Boiteux, and E. Lebedev, “Water sorption and electrical/dielectric properties of organic-inorganic polymer blends,” *Macromolecular Symposia*, vol. 198, no. 1, pp. 449–460, 2003.
- [146] H. Zhang and J. Mijovic, “Using two-dimensional dielectric relaxation spectroscopy to study the effect of water on the dynamics of epoxy-amine networks,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 16, pp. 5844–5846, 2004.
- [147] J. Mijovic, *Dielectric Non-Destructive Analysis of Adhesive Bonded Structures*. Thèse de doctorat, Polytechnic univ Brooklyn NY, 2004.
- [148] R. S. Mahendran, *Characterisation of cross-linking and moisture ingress detection in an epoxy/amine resin using fibre-optic sensors*. Thèse de doctorat, The University of Birmingham, 2010.
- [149] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, “Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites,” *Composites Part A - Applied science and manufacturing*, vol. 48, pp. 121–128, 2013.

BIBLIOGRAPHIE

- [150] U. Gaur and B. Miller, "Effects of environmental exposure on fiber/epoxy interfacial shear strength," *Polymer Composites*, vol. 11, no. 4, pp. 217–222, 1990.
- [151] P. Montois, V. Nassiet, J. A. Petit, and D. Adrian, "Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases - Part II : Mechanical resistance and durability," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 27, pp. 145–155, 2007.
- [152] J. Delozanne, E. Richaud, N. Desgardin, and M. Coulaud, "Vieillissement des assemblages collés," in *18^e Journées d'Études sur l'adhésion*, 2015.
- [153] D. Mercier, M. Herinx, and M.-G. Barthés-Labrousse, "Influence of 1,2-diaminoethane on the mechanism of aluminium corrosion in sulphuric acid solutions," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 10, pp. 3405 – 3412, 2010.
- [154] M. Duprat and F. Dabosi, "Corrosion inhibition of a carbon-steel in 3-percent nacl solutions by aliphatic amino-alcohol and diamine type compounds," *Corrosion*, vol. 37, pp. 89–92, 1981.
- [155] H.-S. Lee, H.-S. Ryu, W.-J. Park, and M. A. Ismail, "Comparative study on corrosion protection of reinforcing steel by using amino alcohol and lithium nitrite inhibitors," *Materials*, vol. 8, no. 1, p. 251, 2015.
- [156] B.-G. Min, Z. Stachurski, J. Hodgkin, and G. Heath, "Quantitative analysis of the cure reaction of dgeba/dds epoxy resins without and with thermoplastic polysulfone modifier using near infra-red spectroscopy," *Polymer*, vol. 34, no. 17, pp. 3620 – 3627, 1993.

Annexe 1 : Interval Analysis : A New Tool for the Characterization of an Epoxy-Amine/Aluminium System

Article

Interval Analysis: A New Tool for the Characterization of an Epoxy-Amine/Aluminum System

Mickaël Pomes-Hadda ¹, Maëlen Aufray ^{1,*} and Sombel Diahm ²

¹ Université de Toulouse, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), 4 Allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France;

E-Mail: mickael.pomeshadda@ensiacet.fr

² Université de Toulouse, Laboratoire Plasma et conversion d'Énergie (LAPLACE), 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France;

E-Mail: sombel.diahm@laplace.univ-tlse.fr

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: maelenn.aufray@ensiacet.fr; Tel.: +33-05-3432-3442; Fax: +33-05-3432-3498.

Academic Editor: Wei Min Huang

Received: 10 February 2015 / Accepted: 30 March 2015 / Published: 2015

Abstract: Epoxy-amine/aluminum chemical systems or sandwich structures with and without interphase formation are prepared using two different curing cycles and are characterized with dielectric spectroscopy. The sample without interphase formation is obtained when the reaction between epoxy and amine groups is favored, which occurs at high temperature. The interphase formation results from the reaction between the amine group and aluminum surface at room temperature. Dielectric spectra are fitted using the Set Inversion Via Interval Analysis (SIVIA) algorithm applied to DiElectric spectroscopy algorithm (SADE) developed using the method of intervals analysis. A new approach is implemented using a sum of Debye relaxations to optimize and guarantee the fitting. The results achieved show a distribution of relaxation times, which always take place at the same time as demonstrated. In this study, five Debye relaxations were found which fit the β -relaxation with our model. Finally, we showed that the more intensive of our five β -relaxations follows the Arrhenius law.

Keywords: epoxy-amine; dielectric spectroscopy; modelisation; β -relaxation; data processing interphase

1. Introduction

Epoxy-amine/aluminum bonded assemblies present an interesting alternative to other techniques used in industry, such as riveting, bolting, welding, *etc.*

In this work, an epoxy-amine prepolymer is applied to an aluminum substrate and cured such as to obtain, or not, an interphase, as reported in previous works [1,2]. When an epoxy-amine mixture is deposited on the surface of aluminum, a transition zone, more or less thick, with different properties from the bulk materials is formed, and called an interphase [3]. It presumably originates from dissolution of the native oxide layer of aluminum at the surface of the metal substrate which results in the formation of organometallic complexes which are going to form the interphase in uncrosslinked prepolymer causing changes in physical, chemical and mechanical properties of the polymer [4]. The control of the chemisorption of the amine on the aluminum surface allows the control of the formation of the interphase.

In this study, dielectric spectroscopy is used to characterize the behavior of epoxy-amine/aluminum bonded assemblies. This characterization gives us information about relaxations of dipoles and charges carriers of the material and the molecular dynamics *versus* the frequency. The complex dielectric function $\varepsilon^*(\omega)$ is measured at different constant temperatures in function of the frequency :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (1)$$

where ω is the angular frequency and $i = \sqrt{-1}$.

The real $\varepsilon'(\omega)$ and the imaginary part $\varepsilon''(\omega)$ are measured at constant temperature as a function of the frequency. The graph deduced from Equation (1) is called the dielectric spectrum. Generally mathematical modeling of experimental data is done via numerical software using the least squares approximation. However, the use of traditional software is impossible because of the number of parameters to evaluate with the model used in this study. A new algorithm using interval analysis was used to provide a confidence interval for every parameter of the dielectric function implemented in the software [5].

In this paper, dielectric spectroscopy curves are fitted using a sum of independent Debye relaxations (Equation (2)). This sum of Debye relaxations gives information about collection of dipoles and therefore about distribution of relaxations.

2. Experimental Section

2.1. Materials

The metal substrate, provided by Goodfellow, is a commercial aluminum alloy 1050. Before the deposition of polymer, the surface of aluminum substrate was cleaned using lens cleaning paper, acetone, and then ethanol. The size of the sandwich sample was $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. The polymer thickness was fixed at 0.5 mm using Polytetrafluoroethylene (PTFE) spacers in the sandwich structure (Figure 1). To control the formation of the interphase, two kinds of curing process were used (Figure 2).

A two component amine-epoxy system is studied. The epoxy resin used was Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA DER 332, Dow Chemical, Midland, Michigan, United States, $M_w = 342\text{--}350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). The hardener used was Diethylenetriamine (DETA, Aldrich, Saint-Louis, Missouri, United States). This

system was chosen because of its widespread use in industry. The two compounds were mixed at room temperature in a stoichiometric ratio 1:1 then they undergo a curing process reported in Figure 2.

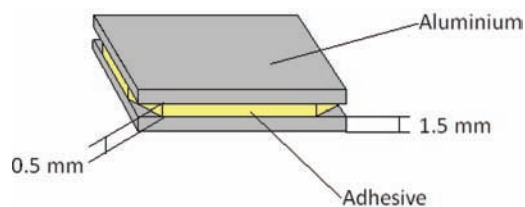


Figure 1. Sandwich sample.

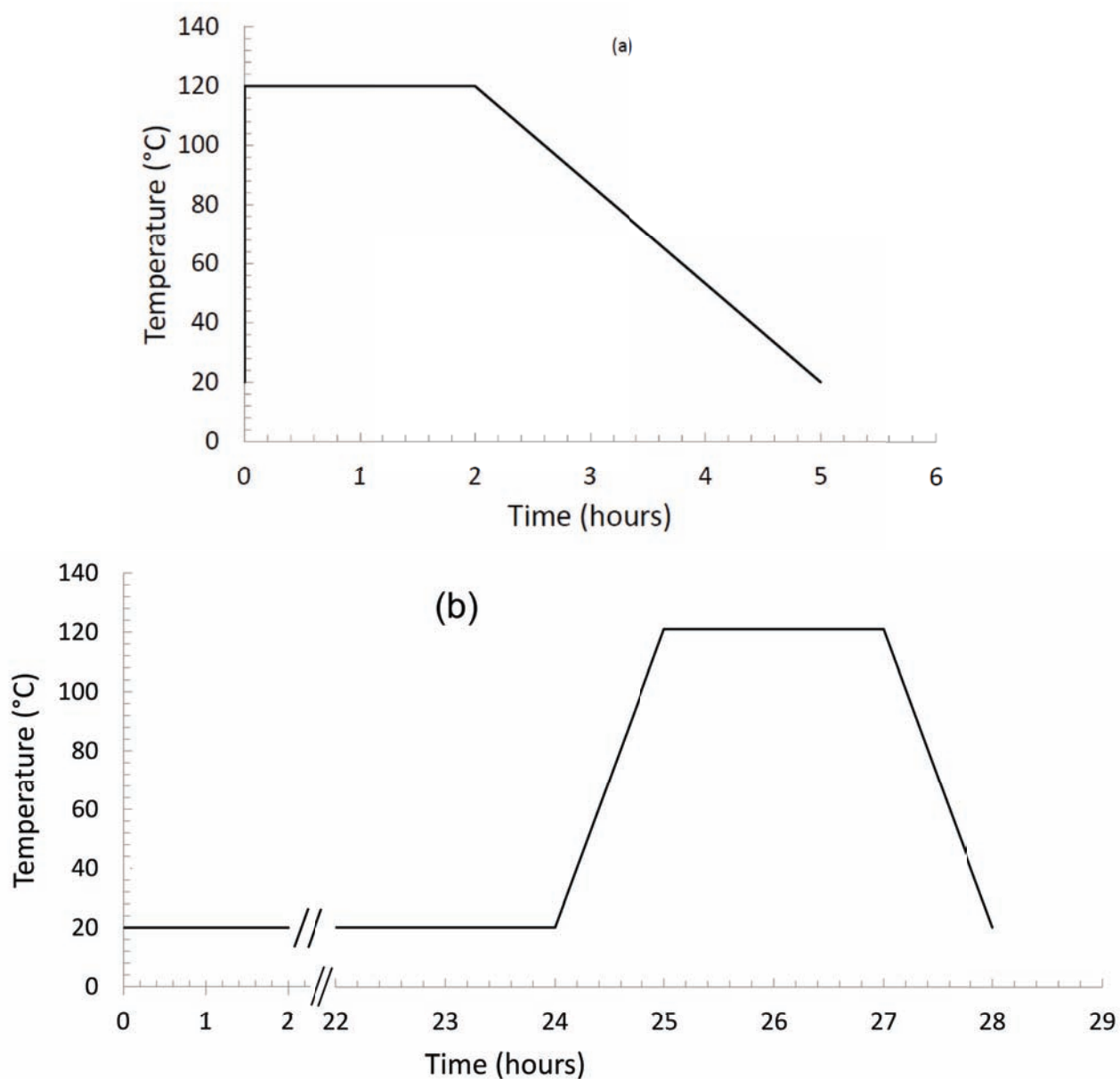


Figure 2. Polymerization process without interphase formation (a) and with interphase formation (b).

2.2. DSC: Differential Scanning Calorimetry

Differential scanning calorimetry (DSC) was used for the determination of the glass transition temperature (T_g) of the poly-epoxy under investigation. A DSC 204 Phoenix Series (NETZSCH, Selb, Germany) coupled with a controller (model TASC 414/4) was used. The apparatus is calibrated against melting temperatures of In, Hg, Sn, Bi, CsCl, and Zn, applying two +10 °C/min temperature ramp, to verify the reproducibility of the T_g . The samples are placed in aluminum capsules and the mass is measured with an accuracy of ± 0.1 mg.

2.3. Dielectric Spectroscopy

The dielectric properties were measured by broadband dielectric spectroscopy using a Novocontrol (Montabaur, Germany) Alpha-A spectrometer with a testing cell, model ZGS. Measurements have been performed under a N_2 gas stream in the temperature range from -100 to 25 °C by steps of 10 °C with an accuracy of ± 0.1 °C at each setting temperature. The frequency was varied from 0.1 Hz to 1 MHz. The data have been obtained in the form of the complex dielectric permittivity, where ε' and ε'' are respectively the real part and the imaginary part of the permittivity (Equation (1)). Before measurements, the sample cell was short and open-circuit corrected and the loss factor accuracy of a 100 pF low loss reference capacitor was less than 10^{-4} in the whole frequency range. Relaxation time, τ for the most intensive relaxation (*i.e.*, the maximum interval of ε) allows the use of the Arrhenius law [6]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2)$$

where T is the temperature, E_a is the apparent activation energy, k_B is the Boltzmann's constant, τ_0 is the pre-exponential factor and represent the relaxation time at very high temperature.

2.4. Modeling Using Interval Analysis

Dielectric spectra can be studied in many ways. The two main models are the following:

- Traditionally, Havriliak–Negami model [7] is used to fit the complex permittivity (ε^*) as a function of frequency (ω):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty(\omega) + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (3)$$

where α : peak broadening, β : peak asymmetry, ε_s is the static permittivity ($\varepsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$), ε_∞ is the optical dielectric constant and τ is the relaxation time.

Havriliak–Negami gave information about relaxation peak broadening, cooperative effects, heterogeneities, ...

- However, another approach can be used with a sum of Debye relaxations [5,8]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty(\omega) + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j}{1 + (i\omega\tau_j)} - i \frac{\sigma_{DC}}{\omega\varepsilon_0} \quad (4)$$

$\Delta\varepsilon_j$ is related to the intensity of the relaxations found by SADE (SADE is freely available on the website of Maëlen Aufray (<http://maelenn.aufray.free.fr>) SADE is protected by copyright ©2006 Brochier, and is distributed under the terms of the GNU general license.) and τ_j is related to the position of the relaxation.

A Direct Current conductivity (σ_{DC}) can be observed, at high temperatures and low frequency, in the representation of a dielectric spectra. However, some relaxations can take place at low frequencies and σ_{DC} can mask them which makes difficult to fit using common algorithms like least squares. σ_{DC} appears only on the imaginary part of the complex dielectric permittivity (Equation (1)). Therefore, fitting the real and the imaginary part of the permittivity at the same time allows the detection of those hidden relaxations. This approach provides information on the collection of dipoles and therefore on the distribution of relaxations. However, this analytical technique has too many parameters to assess ($2 \times j + 2$ where j is the number of relaxations), so traditional software has limitations for this method.

Interval analysis can model both the real and imaginary part at the same time, thereby without losing information. This numerical technique can also determine and ensure the number of relaxations, their position and intensity. If the sum of Debye model is not consistent (*i.e.*, there is no solution), it will be rejected. This algorithm is named SADE [5]. SADE is a software developed by A. Brochier [5]. The calculations were made using a desktop computer HP (Palo Alto, California, United States) Z400 2.8 GHz and 8Gb of RAM. The operating system was Linux without graphic interface. Input data given to SADE are the minimal and maximal number of desired relaxations, and the text file containing the experimental data (Table 1).

Table 1. Input data and results given by Set Inversion Via Interval Analysis (SIVIA) algorithm applied to DiElectric spectroscopy algorithm (SADE).

Input data:	Output results :
<ul style="list-style-type: none"> - frequency (ω) - real part and imaginary part (ε' and ε'') - experimental error on ε' and ε'' - size of the intervals 	<ul style="list-style-type: none"> - minimal calculation time (t) - number of relaxations and their parameters ($\Delta\varepsilon_j$ and τ_j) - ε_∞ and σ_{DC}

Each result obtained on output is an interval guaranteed by SADE.

3. Results and Discussion

In dielectric spectroscopy, there are many relaxations, two of them will be presented in the following :

- The main relaxation (α -relaxation) related to the glass transition [9];
- The β -relaxation related to the local movements of chain segments is a secondary relaxation [10].

For temperatures $T < T_{amb}$ in the case of epoxy-amine the relaxation observed is the β -relaxation (the experiments were performed from -100 to 0 °C and from 10^{-1} to 10^6 Hz). This relaxation results from the crankshaft effect of glyceryl group and relaxation of diphenylpropane [11,12].

The dielectric permittivity spectrum as a function of the frequency of a DGEBA-DETA/aluminum sandwich sample recorded at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and polymerized without interphase is represented in Figure 3. The real (ϵ') and the imaginary (ϵ'') part are shown. On this spectrum only one relaxation seems to be observed for this polymerization condition at this temperature. These remarks can be made for different temperatures and for both conditions of polymerization (*i.e.*, sandwich with and without interphase).

SADE is used for the treatment of experimental data of dielectric spectroscopy and allows us to guarantee the results (number of relaxations, ...) [5]. In previous works, the relaxation of Simple systems prepolymer DGEBA DER 332 (epoxy resin) were studied for different temperatures [5] and the results with and without fillers were compared [13]. The results for a DGEBA-DETA/aluminum sandwich system is represented on Figure 4. Five relaxations are found SADE. Those results are obtained in form of interval (Table 2). Each relaxations plotted in Figure 4 are represented by taking the average of the intervals (for the interval of $\Delta\epsilon_i$ and τ_i).

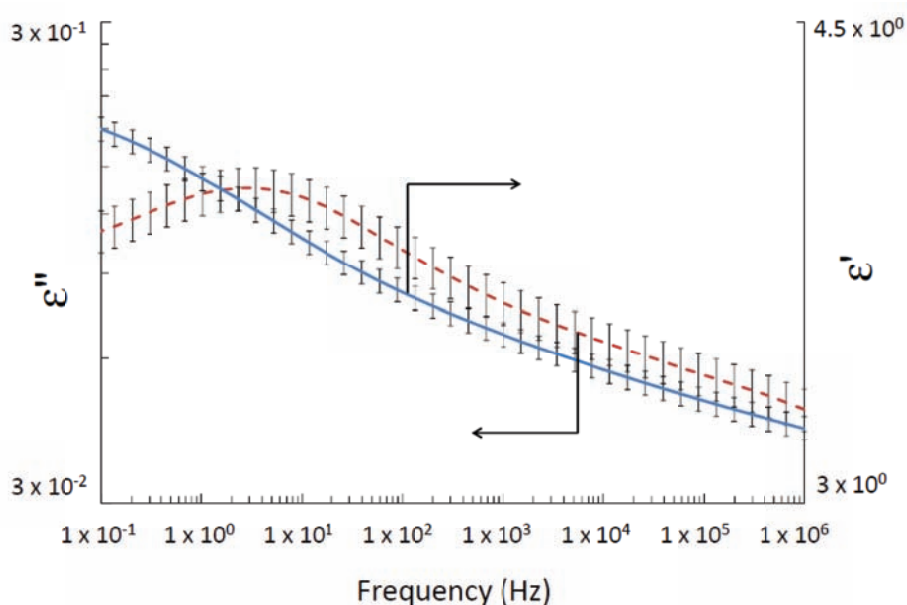


Figure 3. Imaginary and real part of the dielectric spectroscopy of DGEBA-DETA/aluminum sandwich system (without interphase) at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

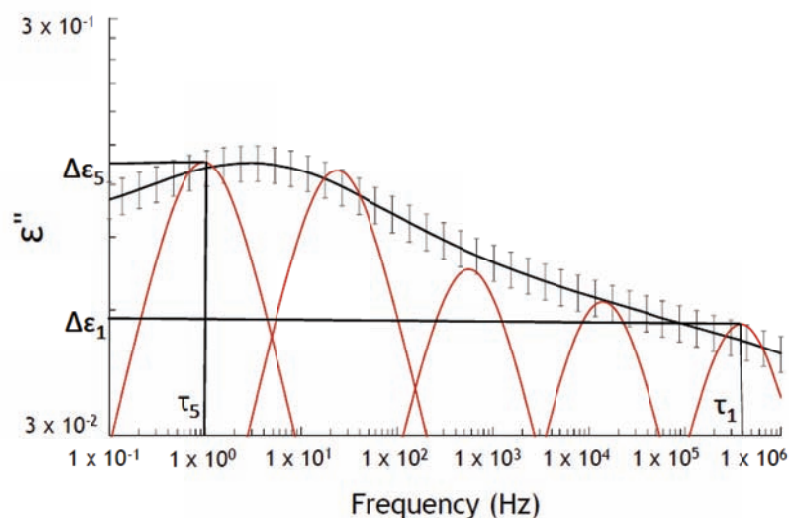


Figure 4. Imaginary part of the dielectric spectroscopy of DGEBA-DETA/aluminum sandwich system (without interphase) at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ fitted by SADE.

Table 2. Example of results obtained with SADE in 63 s for DGEBA-DETA without interphase at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Data generated from Figure 2.

Parameters	Intervals
$\Delta\epsilon_{\infty}$	[3.08, 3.22]
σ_{DC}	$[3.75 \times 10^{-13}, 5.70 \times 10^{-13}]$
$\Delta\epsilon_1$	[0.05, 0.15]
τ_1 (s)	$[1.28 \times 10^{-7}, 4.70 \times 10^{-7}]$
$\Delta\epsilon_2$	[0.06, 0.19]
τ_2 (s)	$[4.53 \times 10^{-6}, 1.65 \times 10^{-5}]$
$\Delta\epsilon_3$	[0.05, 0.25]
τ_3 (s)	$[0.20 \times 10^{-4}, 0.58 \times 10^{-4}]$
$\Delta\epsilon_4$	[0.18, 0.36]
τ_4 (s)	$[0.56 \times 10^{-3}, 1.49 \times 10^{-2}]$
$\Delta\epsilon_5$	[0.14, 0.23]
τ_5 (s)	[0.17, 0.28]

For a better comprehension, the initial representation (Figure 4) was changed to a representation using interval vector. The interval vector is represented by τ and $\Delta\epsilon$ which are intervals in which the solution is guaranteed.

Figures 5 and 6 show the results as vector intervals for these samples without and with interphase respectively at different temperatures. The time-temperature superposition principle is highlighted (Figures 5 and 6), with the most intense relaxation that moves to higher frequencies as the temperature increases. Comparison of different temperatures for DGEBA-DETA allows us to notice a relaxation time distribution, as reported in the literature for β -relaxation consequently of two or more relaxations of dipoles [11,12]. It can be notice that the relaxations times, τ , are fixed, which gives a collection of dipoles. The same observation can be made for the samples with and without interphase.

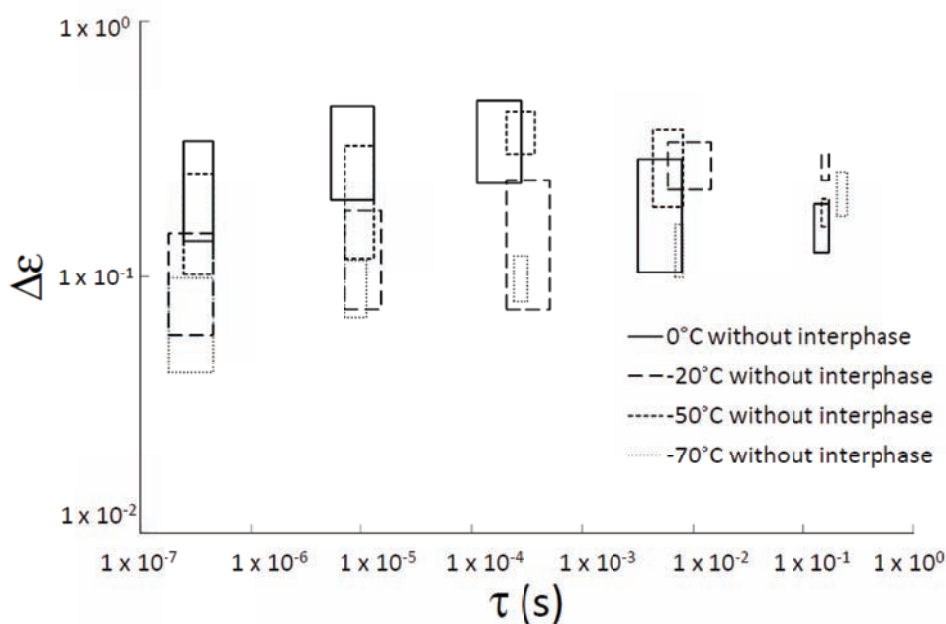


Figure 5. SADE result as interval vector for DGEBA-DETA/aluminum sandwich system without interphase.

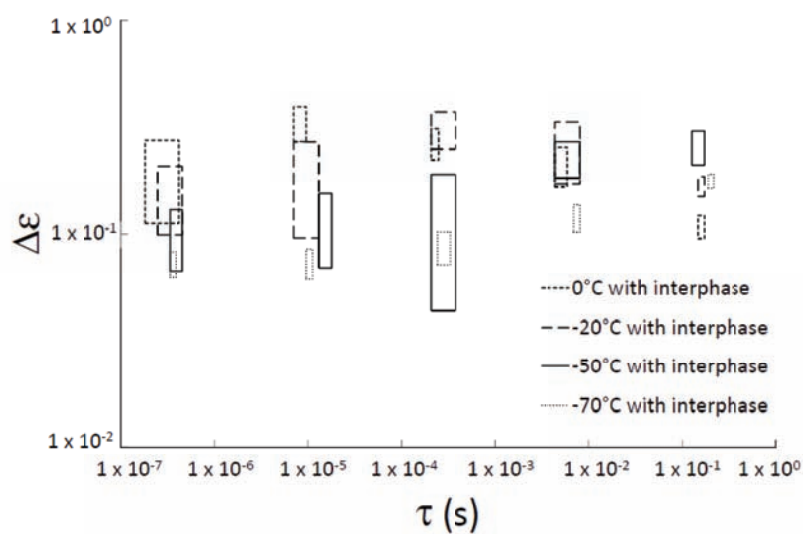


Figure 6. SADE result as interval vector for DGEBA-DETA/aluminum sandwich system with interphase.

In the Figure 7a, comparison of samples with and without interphase gave the same information as previously, except for the last interval vector. An overlap of areas can be observed for all interval vectors (except for the last one) at high relaxation time. The comparison of the two dielectric spectra gave information about this difference (Figure 7b). At low frequencies (*i.e.*, high relaxation time) a more intense relaxation (with a $\Delta\epsilon$ more intense) can be observed which can explain the difference between the two interval vectors.

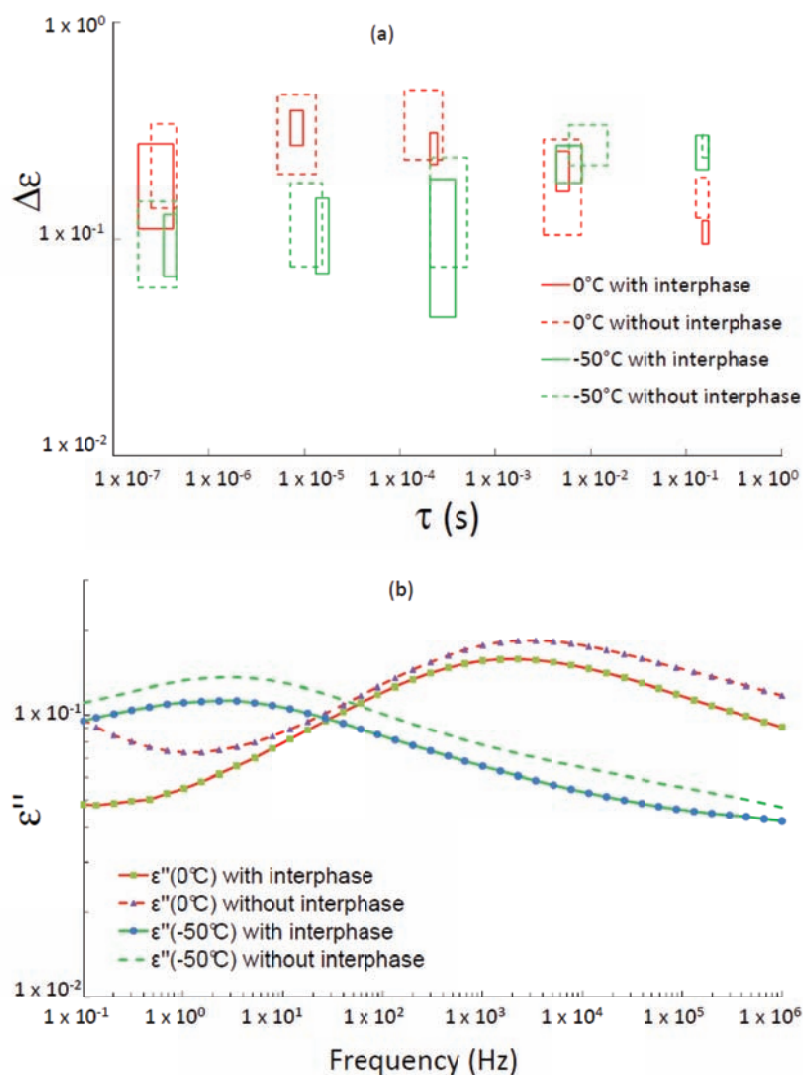


Figure 7. Comparison between SADE result (a) and experimental dielectric spectrum (b) for DGEBA-DETA/aluminum sandwich system with and without interphase.

On DSC analysis, there is a difference between the glass transition of the DGEBA-DETA/aluminum sandwich system with and without interphase. For the sample without interphase, T_g is $136 \pm 1^\circ\text{C}$, the same for the bulk, while T_g decreases to $106 \pm 1^\circ\text{C}$ for the sample with interphase.

On this chemical system, the position (namely τ_j) of the relaxations is the same at all times, but different intensities can be observed (namely $\Delta\epsilon_j$). This difference is related to the interphase formation in this system. This technique gives evidence for the interphase formation and allows us to quantify this interphase formation, contrary to Figure 7b which allows us only to qualify the interphase formation with a difference between the spectra with and without interphase.

The activation energy and τ_0 were determined, plotting $\log(\tau(T))$ versus $1000/T$ (Figure 8). Finally, it was verified that the more intense relaxation verifies the Arrhenius law (Equation (2)).

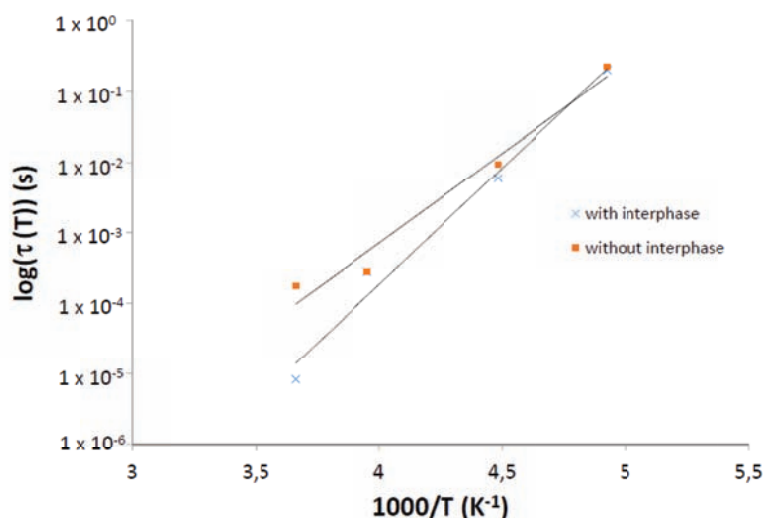


Figure 8. Arrhenius plot of more intensive relaxation $\log(\tau(T))$ versus $1000/T$ for the DGEBA-DETA/aluminum sandwich system with and without interphase.

The small values of τ_0 (Table 3) have been explained by the action of the cooperative character of the molecular motions. τ_0 ranges from 10^{-13} to 10^{-10} s for dipole group relaxation process and from 10^{-25} to 10^{-18} s for dipole segmental relaxation process [14]. This corresponds to the crankshaft rotation of the glyceryl group obtained after the reaction between the epoxy and the amine group. The activation energy, E_a , is $7.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $5.88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for system with and without interphase, respectively.

Table 3. Arrhenius parameters (τ_0 and E_a) for the β -relaxation.

Sample	τ_0 (s)	E_a (kJ·mol ⁻¹)
without interphase	4.32×10^{-14}	5.88
with interphase	1.10×10^{-17}	7.61

4. Conclusions

In this study, the number of relaxations was determined and secured by SADE, by modeling $\varepsilon'(\omega)$ and $\varepsilon''(\omega)$ simultaneously. The results show that, regardless of the temperature and the type of polymerization, the distribution of relaxation times and τ_i have the same interval. This last result might allow us to fix τ for future studies, to focus on $\Delta\varepsilon$ and to gain further precision on the intensity of the relaxations found by SADE. The Arrhenius law was verified with this approach (*i.e.*, using the more intensive relaxation to plot $\log(\tau(T))$ versus $1000/T$). The results given by Arrhenius allow us to verify the influence of the dipole group relaxation process on the β -relaxation, and the approaches (Havriliak–Negami and sum of Debye) do not contradict one another. The use of a relaxation spectrum remains to be developed with other systems.

In the future, it would be interesting to study the effects of glyceryl group (by changing the stoichiometry) and diphenylpropan group (by mixing different DGEBA) which both are responsible for the β -relaxation [11] and *in fine* on the relaxations found by SADE.

Acknowledgments

This work was supported by the French Natinal Research Agency (ANR 11-JS09-003-01 “MICPAC”, JCJC 2011 program).

Author Contributions

Sombel Diahm and Mickaël Pomes-Hadda conceived and designed the experiments. Sombel Diahm performed the experiments, Maëleonn Aufray and Mickaël Pomes-Hadda analysed the data, Sombel Diahm contributed to reagents/materials/analyse tools ; Mickaël Pomes-Hadda and Maëleonn Aufray wrote the paper.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

1. Possart, W.; Kruger, J.; Wehlack, C.; Muller, U.; Petersen, C.; Bactavatchalou, R.; Meiser, A. Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces. *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 60–79.
2. Roche, A.; Bouchet, J.; Bentadjine, S. Formation of epoxy-diamine/metal interphases. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2002**, *22*, 431–441.
3. Barthes-Labrousse, M.G. Mechanisms of formation of the interphase in epoxy-amine/aluminium joints. *J. Adhes.* **2012**, *88*, 699–719.
4. Safavi-Ardebili, V.; Sinclair, A.; Spelt, J. Experimental investigation of the interphase in an epoxy-aluminum system. *J. Adhes.* **1997**, *62*, 93–111.
5. Brochier, A.; Aufray, M.; Possart, W. Dielectric spectra analysis: Reliable parameter estimation using interval analysis. In *Materials with Complex Behaviour—Modelling, Simulation, Testing, and Applications*; Springer: Berlin, Germany, 2010; pp. 99–123.
6. Casalini, R. Influence of the glass transition on the secondary relaxation of an epoxy resin. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 3016–3021.
7. Havriliak, S.; Negami, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* **1967**, *8*, 161–210.
8. Debye, P. *Polar Molecules*; Lancaster Press (Lancaster, Pennsylvania, united States) 1929.
9. Casalini, R.; Fioretto, D.; Livi, A.; Lucchesi, M.; Rolla, P. Influence of the glass transition on the secondary relaxation of an epoxy resin. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 3016–3021.
10. Heijboer, J. Torsion pendulum in the investigation of polymers. *Polym. Eng. Sci.* **1979**, *19*, 664–675.

11. Williams, J.G. The beta relaxation in epoxy resin-based networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23*, 3433–3444.
12. Couderc, H.; Frechette, M.; David, E.; Savoie, S. Study of dielectric relaxation of epoxy composites containing micro and nano particles. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2013**, *20*, 592–600.
13. Aufray, M.; Brochier, A.; Possart, W. Interval analysis applied to dielectric spectroscopy: A guaranteed parameter estimation. In Proceedings of the 16th IFAC Symposium on System Identification, Brussels, Belgium, 11–13 July 2012; pp. 458–463.
14. Hamciuc, C.; Serbezeanu, D.; Carja, I.D.; Vlad-Bubulac, T.; Musteata, V.E.; Forrat Perez, V.; Guillem Lopez, C.; Lopez Buendia, A. Effect of DOPO units and of polydimethylsiloxane segments on the properties of epoxy resins. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 8520–8529.

© 2015 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Annexe 2 : Preconditioned set inversion for the enhanced estimation of dielectric relaxation parameters

Preconditioned set inversion for the enhanced estimation of dielectric relaxation parameters

A. Touhami^{a,c†}, L. Travé-Massuyès^{b,c}, M. Aufray^{a,c}, R. Pons^{b,c}, M. Pomes-Hadda^{a,c}

^aCIRIMAT, F-31000 Toulouse, France;

^bCNRS, LAAS, 7, avenue du Colonel Roche, F-31400 Toulouse, France;

^cUniversity of Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

Parameter estimation is classically conducted by minimizing a cost function in a probabilistic framework, that assumes that the measured data is known with a random error whose probability distribution dependent on the parameters of interest. In particular, the problem of estimating dielectric relaxation parameters is commonly approached by fitting experimental data with some variant of the least squares method. In addition to the difficulty to acquire prior probabilistic knowledge, the presence of model errors makes it difficult to validate the choice of the number of relaxation modes; and the non linearities may lead quadratic optimization to erroneously converge towards a local minimum.

On the other hand, bounded-error parameter estimation does not rely on minimizing cost function but is rather based on characterizing the set of all values of the parameter vector that are consistent with bounds considered acceptable between the model output and the experimental data. The specific methods based on interval analysis inherently apply to linear and non linear systems and their efficiency has been considerably enhanced by recent constraint propagation techniques. Nowadays, bounded-error parameter estimation can hence advantageously compete with probabilistic estimation approaches. This paper renews a bounded-error estimation method based on interval analysis proposed for solving the dielectric relaxation parameter estimation problem and implemented by the algorithm *Sade*. It proposes a preconditioner and a new stopping criterion that significantly improve its performances. These features are implemented by the algorithm *Psade*. An empirical evaluation based on intensive testing of *Psade* is reported and discussed.

Keywords: interval analysis; set inversion; preconditioning; dielectric spectroscopy; Debye model; relaxation mode.

AMS Subject Classifications: 01A23; 45B67 (... for example; authors are requested to provide two to six AMS 2010 Subject Classification codes)

1. Introduction

Model identification is recognized as a tedious task, which definitively relies on the modeler know-how. This is particularly true for identifying the model structure. Once a model structure has been selected, parameter estimation is classically conducted in a probabilistic framework that assumes that the measured data is known with a random error whose probability distribution dependent on the parameters of interest. A cost function to be

[†]Present address : Mathematics and Computer Science Department, Hassan I University, Faculty of Sciences and Technologies, B.O 577, route de Casablanca, Sétat, Morocco.

Corresponding author. Email: louise@laas.fr

minimized, is proposed according to the knowledge and hypotheses about the noise corrupting the data, and possibly about the prior distribution for the parameter vector. However, these informations and assumptions may be quite difficult to acquire and the minimization problem may be quite hard in case of non linearities [1, 2]. This kind of problems occurs in the dielectric spectroscopy domain.

Dielectric spectroscopy is widely used for the study and characterization of polymers and other insulating materials. It is based on the interaction of an external field with the electric dipole moment of the sample, often expressed by permittivity ε^* . The main advantage of dielectric methods compared to mechanical methods is the wide range of reachable frequencies: $[10^{-1} \text{ Hz}, 10^6 \text{ Hz}]$ for classical experiments to $[10^{-5} \text{ Hz}, 10^9 \text{ Hz}]$ for high performance dielectric spectroscopy. There is a number of different dielectric mechanisms, which depends on the way a studied medium reacts to the applied field. Each dielectric mechanism is centered on its characteristic frequency, which is the reciprocal of the characteristic time of the process. In general, dielectric mechanisms can be divided into relaxation and resonance processes. Dielectric relaxations as a whole are the result of the movement of dipoles (dipole relaxation) and electric charges (ionic relaxation) due to an applied alternating field [3].

Commonly, dielectric relaxation spectra, i.e., the variation of the relative dielectric complex permittivity ε^* with the angular frequency ω , can be modeled by a sum of independent contributions, so-called relaxations or relaxation modes [3], but the choice of a reasonable physical model for the relaxator is critical. Most of the usual models result from phenomenological considerations providing limited physical foundation.

In this work, we only consider the Debye relaxator [4], which describes the dielectric relaxation response of an ideal, non-interacting population of freely rotating dipoles to an alternating external electric field,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad \text{with } i^2 = -1 \quad (1)$$

where ε_s is the static permittivity ($\varepsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$), ε_∞ is the optical dielectric constant ($\varepsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'(\omega) = n^2$), τ is the characteristic relaxation time of the medium and $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ is the dielectric strength. Let us note that the Debye model refers to a well-defined physical situation. All other relaxator models reported in the literature imply phenomenological modifications of the Debye relaxator without a well-defined physical background (e.g., Havriliak-Negami (HN) model [5], used for example by the research teams of Corezzi [6] and Schönhals [7]). For dielectric spectra containing several relaxations, it is possible to sum a number of relaxation modes irrespective of the relaxator model used. In our case, the measured ensemble of dielectric relaxations are depicted as a superposition of Debye relaxations and constitute a set of relaxation functions with equal shape. The example for n relaxations represented by with Debye model is given below:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + i\omega\tau_k}, \quad \text{with } i^2 = -1. \quad (2)$$

At high temperatures and $\omega \rightarrow 0$, a contribution of a DC-conductivity (σ_{DC}) can be observed in the dielectric spectra of real polymer samples. Therefore the complete equation

of the model considered in the present work is given by,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{k=0}^{n-1} \left(\frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + i\omega\tau_k} \right) + \frac{\sigma_{\text{DC}}}{i\omega\varepsilon_0}, \quad \text{with } i^2 = -1, \quad (3)$$

where ε_0 is the vacuum dielectric permittivity ($\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$). We refer the reader to previous works [3] for more details. In this work, we consider the problem of model identification using measurements of the relative dielectric complex permittivity for different values of the frequency. More precisely, we are interested in estimating the optimal number of relaxation modes n , i.e., part of the model structure, and the parameter vector $\mathbf{p} = (\varepsilon_\infty, \tau_k, \Delta\varepsilon_k, \sigma_{\text{DC}})^T$, $k = 0, \dots, n-1$.

This problem is classically solved by fitting experimental data with some variant of the least squares method [6, 7] but, due to the problems mentioned before, the fit is unfortunately not guaranteed. In particular: (i) the presence of model errors makes it difficult to validate the choice of the number of relaxation modes by quadratic minimization, (ii) the complex permittivity $\varepsilon^*(\omega)$ as to be split in a real and imaginary part $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ and most of time (except for Axelrod [8]), only the imaginary part is fitted, losing half of the experimental information (iii) the used model is nonlinear and a local minimization procedure may converge to a local minimum.

For these reasons, this work adopts a bounded-error estimation approach (e.g., see [9]). Unlike the probabilistic framework, bounded-error parameter estimation does not rely on minimizing cost function but is rather based on characterizing the set of all values of the parameter vector \mathbf{p} , consistent with bounds considered acceptable between the model output and the experimental data. This set is defined as the *feasible parameter set* and bounded-error parameter estimation is referred to as *guaranteed* parameter estimation. The targeted sets may take different shapes, such as ellipsoids, zonotopes, parallelotopes, or other kind of polytopes. Because interval-based parameter estimation, which manipulates sets in the form of parallelotopes also called *boxes*, indifferently applies to linear and non linear systems and that its efficiency can be considerably enhanced by recent constraint propagation techniques, it appears as a well-suited paradigm for dealing with non linearities and other complex problems [10]. This is why the parameter estimation method proposed in this paper is based on interval analysis [11–13, 35].

This paper is organized as follows. In Section 2, we overview the related work and adequately motivate and position the contribution of this paper. In Section 3, we formulate the considered parameter estimation problem. In Section 4, we provide some concepts of interval analysis that are the main tools used in the paper. We then explain the algorithm **SADE** that is the starting point of our parameter estimation method and the principle of the *forward-backward* contractor, a potential tool for making effective set inversion by interval analysis. In Section 5, we describe in detail the proposed algorithm **PSADE**, which appears as a preconditioned **SADE**. In Section 6, we implement the algorithm **PSADE** with C++ and test it on a set of model problems to illustrate its numerical behavior, and evaluate its potential and/or limitations. A conclusion is given in Section 7.

Throughout this work, we will use the following notation: vectors \mathbf{v} are printed in bold. The i^{th} component of the vector \mathbf{v} is denoted by v_i . Brackets $[]$ are set apart for interval analysis and therefore never used as substitutes for parentheses. For example, $[x]$ is a real interval and $[\mathbf{x}]$ is an interval vector or box. The symbols $-$ and $+$ used as exponents for a quantity, respectively mean the lowest and the largest possible value for this quantity. Sets are printed in blackboard bold. Approximations are indicated by a hat $\hat{\cdot}$. For example the set $\hat{\mathbb{S}}$ approximates \mathbb{S} . Functions are denoted with the same typographical convention

as the elements of their arrival sets. Thus, $[f](\cdot)$ is a function with interval values and $\mathbf{f}(\cdot)$ is a vector function.

2. Related work and motivations

Guaranteed parameter estimation has been successfully applied in several application domains by researchers in the field of systems' theory (see for instance [13–16, 36]). Given the challenge brought by dielectric relaxation parameter estimation, they took this problem as a kind of benchmarking case study. At the core of their work was the set inversion via interval analysis algorithm **SIVIA** [17] that was applied for the analysis of polymeric materials dielectric properties by using semi-empirical model from the Havriliak-Negami law [18, 19].

The principle of **SIVIA** is to propagate a parameter box through the model and determine the corresponding theoretical output. The theoretical output is then compared against the measured output, i.e., the data, and the admissible bounded error. If the whole box is consistent, it is saved as part of the solution. If it is fully inconsistent, it is just removed and if it is partially consistent, it is bisected, giving rise to two boxes to be tested in a branch-and-bound manner. Boxes are tested until their size falls down to a user-specified precision threshold. Such stopping criterion ensures that **SIVIA** terminates after a finite number of iterations.

It is only five years after the work in [18, 19] that bounded-error parameter estimation was given attention by physico-chemistry experts in the area of polymeric materials. An algorithm called **SADE** [20] (**SIVIA** with the *forward-backward* contractor Applied to DiElectric spectroscopy) was proposed to solve the set inversion problem. This algorithm was demonstrated on an epoxy monomer with a sum of Debye relaxators as dielectric line shape function. The contribution of this work was twofold. From the application point of view, the model based on Debye relaxators [4] was endowed of “*true physical significance*”. From the algorithmic point of view, the *forward-backward* contractor included in **SADE** really made a difference to **SIVIA** from the convergence point of view. Indeed, **SIVIA** may converge towards the feasible set very slowly and the exponentially increasing number of boxes drastically limits its applicability.

Interestingly for materials scientists, the results obtained with **SADE** show that bounded-error parameter estimation is not only able to provide a guaranteed interval for each parameter of the chosen dielectric model function, but also to determine in a guaranteed way the minimal number of relaxation necessary to model the measured spectrum. This is possible because it is able to refute the existence of a solution for the parameters when a given number of relaxation modes is specified, and it does so in a very efficient way. This is a definite advantage compared to the probabilistic approach that always returns fits for the parameters whatever the specified number of relaxation modes.

However, the convergence of **SADE** is not yet fully satisfactory, in particular when the parameter estimation problem is ill-conditioned. This is the case for our problem because the relaxation time parameters τ_k spread over several orders of magnitude and the number of parameters to be estimated is quite large. While building on **SADE**, this paper proposes a solution to remove the bad effect of ill-conditioning and obtain beneficial impact on the convergence. This solution consists in preconditioning/preprocessing the prior parameter search set in order to discard large slices of the parameter set that are not part of the solution by considering only a selected subset of dimensions. Apart from that, the proposed preconditioning implements the same type of algorithm as **SADE**, i.e., a fitting algorithm of the Branch-and-Bound type with *forward-backward* contractor. Then,

the resulting contracted search space is used as input of the algorithm **SADE** that does the complete job. This combination gives rise to the algorithm **PSADE**: preconditioned **SADE**.

PSADE further includes another feature that results in improved performance by changing the perspective about the precision threshold that provides the stopping criterion for bisection. Whereas this threshold is generally an absolute quantity provided by the user and applied to all the dimensions of the parameter space, **PSADE** requires the user to provide a relative quantity in the form of a percentage that may be different for variables with different scales. The thresholds are then relative to the magnitude of each variable. The stopping criterion is hence different for every variable and accounts for the differences in order of magnitude.

3. Statement of the problem

We are interested in the analysis of the dielectric properties of polymers using the model given by the following expression:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{k=0}^{n-1} \left(\frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + i\omega\tau_k} \right) + \frac{\sigma_{DC}}{i\omega\varepsilon_0}, \quad \text{with } i^2 = -1, \quad (4)$$

where

- $\varepsilon(\omega)$: the relative dielectric complex permittivity measured at constant temperature,
- ω : the pulsation (rad.s^{-1}),
- $\varepsilon_\infty > 1$: the high frequency permittivity,
- n : the number of relaxation modes,
- $\tau_k > 0$: the relaxation time associated with relaxation mode k (s),
- $\Delta\varepsilon_k > 0$: the dielectric strength associated with relaxation mode k ,
- ε_0 : the vacuum dielectric permittivity ($\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$),
- $\sigma_{DC} \geq 0$: the DC-conductivity (S.m^{-1}),

and

$$\forall k \in \{0, \dots, n-2\}, \quad \tau_k < \tau_{k+1}.$$

This model corresponds to a sum of an unknown number of relaxation modes n whose characteristics are also unknown. The number and characteristics of relaxation modes must all be estimated. As mentioned in the introduction, we address this estimation problem in a bounded-error context. It consists of determining the set of all parameters contained in the prior search set such that the theoretical data are consistent with the experimental data and with the uncertainty. In such case, the error between the theoretical and the experimental data is guaranteed to remain acceptable.

We consider the approach which consists of decomposing the output of the model given by Equation 4 into a real part and an imaginary part. The relative dielectric complex permittivity is hence written in the form

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (5)$$

where the real part $\varepsilon'(\omega)$ and $\varepsilon''(\omega)$ imaginary are given by

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{k=0}^{n-1} \left(\frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + (\omega\tau_k)^2} \right) \text{ and } \varepsilon''(\omega) = \sum_{k=0}^{n-1} \left(\frac{\omega\tau_k\Delta\varepsilon_k}{1 + (\omega\tau_k)^2} \right) + \frac{\sigma_{DC}}{\omega\varepsilon_0}. \quad (6)$$

This choice is motivated by the fact that dielectric spectroscopy provides us with a set of experimental data which consists of the sub-sets, the real and the imaginary parts ε' and ε'' . From a practical point of view, it is also important to know that software libraries dedicated to real intervals are much more optimized than those dedicated to complex intervals. Thus, using such libraries minimizes the software development time and offers interesting flexibility.

The aim of this work is to give a method for estimating the optimal number of relaxation modes n and the parameter vector $\mathbf{p} = (\varepsilon_\infty, \tau_k, \Delta\varepsilon_k, \sigma_{DC})^T$, $k = 0, \dots, n-1$, in a guaranteed way. Hence the method must guaranty that:

- no solution consistent with the model and the specified bounded uncertainty is lost,
- a model for which the number of relaxation modes is insufficient is rejected.

In what follows, we denote $\varepsilon' = \varepsilon'(\omega) = \varepsilon'(\omega, \mathbf{p})$ and $\varepsilon'' = \varepsilon''(\omega) = \varepsilon''(\omega, \mathbf{p})$ and use these notation indifferently.

Let $m \in \mathbb{N}^*$ be the number of measurements available for the frequencies $\omega = \omega_j, j \in \{1, \dots, m\}$, and $\tilde{\varepsilon}'(\omega_j)$ and $\tilde{\varepsilon}''(\omega_j)$ the real and imaginary parts of the experimental measured permittivities. Estimating the parameter vector \mathbf{p} in a bounded-error context consists of determining the set \mathbb{S} of all parameters \mathbf{p} contained in the prior search set \mathbb{P} such that theoretical the theoretical values $\varepsilon'(\omega_j)$ and $\varepsilon''(\omega_j)$ are consistent with the experimental data $\tilde{\varepsilon}'(\omega_j)$ and $\tilde{\varepsilon}''(\omega_j)$ and with the uncertainty, $\forall j \in \{1, \dots, m\}$.

Let us vectorize the above quantities and define $\tilde{\varepsilon}$, $\tilde{\varepsilon}'$, and $\tilde{\varepsilon}''$ as the vectors whose components $\tilde{\varepsilon}_j$, $\tilde{\varepsilon}'_j$, and $\tilde{\varepsilon}''_j$ are given by $\tilde{\varepsilon}(\omega_j)$, $\tilde{\varepsilon}'(\omega_j)$, and $\tilde{\varepsilon}''(\omega_j)$, $j = 1, \dots, m$, respectively. The uncertainty is specified in the form of measurement error vectors $\mathbf{e}' > 0$ and $\mathbf{e}'' > 0$, such that $\tilde{\varepsilon}' = \varepsilon' + \mathbf{e}'$ and $\tilde{\varepsilon}'' = \varepsilon'' + \mathbf{e}''$, then the sets containing the acceptable ε' and ε'' are built as,

$$[\tilde{\varepsilon}'] = [\tilde{\varepsilon}' - \mathbf{e}', \tilde{\varepsilon}' + \mathbf{e}'] \quad \text{and} \quad [\tilde{\varepsilon}''] = [\tilde{\varepsilon}'' - \mathbf{e}'', \tilde{\varepsilon}'' + \mathbf{e}''].$$

The solution set \mathbb{S} is thus given by:

$$\begin{aligned} \mathbb{S} &= \{ \mathbf{p} \in \mathbb{P} \mid |\varepsilon'(\omega_j, \mathbf{p}) - \tilde{\varepsilon}'(\omega_j)| \leq e'_j \text{ and} \\ &\quad |\varepsilon''(\omega_j, \mathbf{p}) - \tilde{\varepsilon}''(\omega_j)| \leq e''_j, j \in \{1, \dots, m\} \} \\ &= \{ \mathbf{p} \in \mathbb{P} \mid \varepsilon'(\omega_j, \mathbf{p}) \in [\tilde{\varepsilon}'(\omega_j)] \text{ and } \varepsilon''(\omega_j, \mathbf{p}) \in [\tilde{\varepsilon}''(\omega_j)], j \in \{1, \dots, m\} \} \\ &= \{ \mathbf{p} \in \mathbb{P} \mid \varepsilon'(\omega, \mathbf{p}) \in [\tilde{\varepsilon}'] \text{ and } \varepsilon''(\omega, \mathbf{p}) \in [\tilde{\varepsilon}''] \}. \end{aligned}$$

This set can be rewritten in the following form

$$\mathbb{S} = \{ \varepsilon'^{-1}([\tilde{\varepsilon}']) \} \cap \{ \varepsilon''^{-1}([\tilde{\varepsilon}'']) \} \cap \mathbb{P}, \quad (7)$$

where the set function ε'^{-1} (resp. ε''^{-1}) is the *reciprocal function* of ε' (resp. ε'').

The characterization of the solution set \mathbb{S} takes the form of a set inversion problem. A guaranteed approximation of such set can be provided by using interval analysis which was originally proposed as a numerical tool to quantify the effect of finite-precision arithmetic

on results obtained by a computer [11].

In what follows, we do assume that \mathbb{S} is bounded and included in a prior box $[\mathbf{p}_0]$, used as the initial search domain.

4. Interval analysis concepts and tools

This section provides the basic concepts of interval analysis and the presentation of the interval-based tools that are used in the paper.

4.1. Interval analysis

Let \mathbb{R} be the set of real numbers. An interval is denoted by $[x]$ and is a closed connected subset of \mathbb{R} . The lower and upper bounds of $[x]$ are denoted by x^- and x^+ , respectively. Let \mathbb{IR} be the set of all real intervals, then the classical operators on real numbers are extended to intervals in a natural way.

Let $[x], [y] \in \mathbb{IR}$ be two real intervals,

$$[x] \circ [y] = \{x \circ y \mid x \in [x] \text{ and } y \in [y]\} \quad \text{where } \circ \in \{+, -, \times, /\}.$$

The width of $[x]$ is defined as $w[x] = x^+ - x^-$, the midpoint as $mid[x] = (x^+ + x^-)/2$, and the radius as $rad[x] = (x^+ - x^-)/2$.

Like arithmetic operations, real functions can be extended to intervals. Let g be a function from \mathbb{R} to \mathbb{R} , the interval function $[g]$ from \mathbb{IR} to \mathbb{IR} is called an inclusion function if and only if,

$$\forall [x] \in \mathbb{IR}, [g]([x]) \subseteq g([x]).$$

This means that the image of an interval $[x]$ by an inclusion function for g is still an interval which contains the images of all $x \in [x]$ by g , also called the *range* of g .

The inclusion function is not unique and the optimal one is the interval function giving the smallest evaluation. But the optimal inclusion function is difficult to determine. Then, the so-called *natural* inclusion function is often used. The latter is simply obtained by replacing each operator in the associated real function by its interval equivalent and each usual function (\sin , \cos , \log , \exp , $\sqrt{\cdot}$) by a suitable interval counterpart (see, e.g., [11]). It is useful to note that the result provided by the natural inclusion function depends on the syntactic form of the real function and especially on the number of occurrences of the same variable. For example, the three real functions

$$g_1(x) = x^2 - x + 1, \quad g_2(x) = x(x - 1) + 1 \quad \text{and} \quad g_3(x) = (x - 1/2)^2 + 3/4,$$

are obviously equal, but their associated natural inclusion function are not. Indeed, with $[x] = [0, 1]$, we obtain $[g_1]([x]) = [0, 1]^2 - [0, 1] + 1 = [0, 2]$, $[g_2]([x]) = [0, 1] \cdot ([0, 1] - 1) + 1 = [0, 1]$ and $[g_3]([x]) = ([-1/2, 1/2])^2 + 3/4 = [3/4, 1]$. We can see that $[g_3]([x]) \subset [g_2]([x]) \subset [g_1]([x])$; in fact the smallest evaluation is given by $[g_3]$: it can find the smallest interval containing the range of g .

A vector of intervals is called a *box*, and \mathbb{IR}^k denotes the set of all k -dimensional boxes. Arithmetic operations with boxes are defined componentwise.

Let $[\mathbf{x}] \in \mathbb{R}^k$ be a box, it can be defined as the Cartesian product of k real intervals

$$[\mathbf{x}] = [x_1] \times [x_2] \times \dots \times [x_k] = [x_1^-, x_1^+] \times [x_2^-, x_2^+] \times \dots \times [x_k^-, x_k^+].$$

The i th component of the box $[\mathbf{x}]$ is an interval denoted $[x_i]$. The width of the box $[\mathbf{x}]$ is the size of its largest side i.e., $w([\mathbf{x}]) = \max_{1 \leq i \leq k} (x_i^+ - x_i^-) \geq 0$. For instance, the width of the box $[0, 1] \times [-2, 6]$ is equal to 8. A principal plane of a box $[\mathbf{x}]$ is a symmetry plane of $[\mathbf{x}]$ orthogonal to an axis i of maximum width, i.e., $i \in \{j \mid w([x_j]) = w([\mathbf{x}])\}$. Bisecting a box $[\mathbf{x}]$ means to cut it along one of its planes. A commonly used bisection strategy is to cut the box along one of its principal planes. In this case, if index i refers to a maximum width component, then bisecting $[\mathbf{x}]$ produces two boxes $[\mathbf{x}_1]$ and $[\mathbf{x}_2]$ such that

$$\begin{cases} [\mathbf{x}_1] = [x_1] \times [x_2] \times [x_i^-, \text{mid}[x_i]] \times \dots \times [x_k], \\ [\mathbf{x}_2] = [x_1] \times [x_2] \times [\text{mid}[x_i], x_i^+] \times \dots \times [x_k]. \end{cases} \quad (8)$$

For example, bisecting $[0, 1] \times [-2, 6]$ produces two boxes $[0, 1] \times [-2, 2]$ and $[0, 1] \times [2, 6]$.

4.2. Set inversion via interval analysis

Set inversion can be performed based on interval analysis. This operation allows to characterize the solution set \mathbb{S} given by Equation 7. An algorithm implementing interval-based set inversion was proposed in [17] and named **SIVIA**. The algorithm is a recursive routine that *brackets* the solution set \mathbb{S} between an inner set \mathbb{S}^- and outer set \mathbb{S}^+ (when at least one solution exists):

$$\mathbb{S}^- \subseteq \mathbb{S} \subseteq \mathbb{S}^+,$$

where the set \mathbb{S}^- contains all the boxes proved to be *feasible* and the set \mathbb{S}^+ contains \mathbb{S}^- and the *undetermined* boxes $\Delta\mathbb{S}$, i.e., $\mathbb{S}^+ = \mathbb{S}^- \cup \Delta\mathbb{S}$. The knowledge of the pair $\{\mathbb{S}^-, \mathbb{S}^+\}$ gives us valuable information about \mathbb{S} . For example, if \mathbb{S}^+ is empty then \mathbb{S} is empty too and, consequently, the problem (7) has no solution. If \mathbb{S}^- is non-empty then \mathbb{S} is non-empty too, i.e., there is at least one solution satisfying (7). The set $\Delta\mathbb{S}$ can be interpreted in terms of uncertainty on the characterization of \mathbb{S} .

In our case study, the box $[\mathbf{p}]$ is called *feasible*, if $[\varepsilon'(\omega_j, \mathbf{p})] \subseteq [\tilde{\varepsilon}'(\omega_j)]$ and $[\varepsilon''(\omega_j, \mathbf{p})] \subseteq [\tilde{\varepsilon}''(\omega_j)]$, $\forall j \in \{1, \dots, m\}$; *unfeasible*, if $\exists j \in \{1, \dots, m\} \mid [\varepsilon'(\omega_j, \mathbf{p})] \cap [\tilde{\varepsilon}'(\omega_j)] = \emptyset$ or $[\varepsilon''(\omega_j, \mathbf{p})] \cap [\tilde{\varepsilon}''(\omega_j)] = \emptyset$; *undetermined*, otherwise.

The original version of **SIVIA** requires a –possibly very large– initial search box $[\mathbf{p}_0]$ to which \mathbb{S}^+ is guaranteed to belong. This search box is stored in a stack. The second input is a small positive real number η which determines the global subpaving precision of the algorithm. If a box is *undetermined* but its width is lower than or equal to η , then it is deemed small enough to be stored in the outer approximation \mathbb{S}^+ of \mathbb{S} . Otherwise, if this box has a width greater than the prespecified precision parameter η , then it should be bisected and the test should be recursively applied to these newly generated boxes. The algorithm returns two subpavings \mathbb{S}^- and \mathbb{S}^+ and uses two basic structures: a list to store the computed sets \mathbb{S}^- , \mathbb{S}^+ and a stack to store the prior search set and the newly generated boxes.

Let \mathbf{S} be a stack, the function **PUSH**(\mathbf{S} , **elt**) adds **elt** to the top of the stack \mathbf{S} , and the

function **POP**(\mathcal{S}) returns the element which is on the top of the stack \mathcal{S} and removes it from the stack \mathcal{S} . The algorithm also uses a bisection procedure $([\mathbf{p}_1], [\mathbf{p}_2]) \leftarrow \mathbf{BISECTION}([\mathbf{p}_c])$ which cuts the current box $[\mathbf{p}_c]$ along one of its principal planes as explained by Equation 8 and returns two boxes $[\mathbf{p}_1]$ and $[\mathbf{p}_2]$. This bisection strategy is widely used and only requires the computation of the box size and its convergence is generally faster than other strategies (e.g., [11, 21]).

The description of the method implemented in **SIVIA** is summarized in Algorithm 1.

Algorithm 1: $(\mathcal{S}^-, \mathcal{S}^+) \leftarrow \mathbf{SIVIA}(\mathcal{S}, \eta)$

Input: \mathcal{S} : main stack which contains the prior search set or the initial box of parameters $[\mathbf{p}_0]$, η : global subpaving precision, it is used to stop the bisection if a box is too small.

Output: $\mathcal{S}^-, \mathcal{S}^+$ inner and outer approximation of \mathcal{S} : List of boxes.

```

1  $\mathcal{S}^- \leftarrow \emptyset; \mathcal{S}^+ \leftarrow \emptyset;$ 
2 while ( $\mathcal{S} \neq \emptyset$ ) do
3    $[\mathbf{p}_c] \leftarrow \mathbf{POP}(\mathcal{S});$ 
4   if  $[\mathbf{p}_c]$  is feasible then
5      $\mathcal{S}^- \leftarrow \mathcal{S}^- \cup \{[\mathbf{p}_c]\}; \mathcal{S}^+ \leftarrow \mathcal{S}^+ \cup \{[\mathbf{p}_c]\};$ 
6   if  $[\mathbf{p}_c]$  is undetermined then
7     if ( $w([\mathbf{p}_c]) \leq \eta$ ) then
8        $\mathcal{S}^+ \leftarrow \mathcal{S}^+ \cup \{[\mathbf{p}_c]\};$ 
9     else
10       $([\mathbf{p}_1], [\mathbf{p}_2]) \leftarrow \mathbf{BISECTION}([\mathbf{p}_c]);$ 
11       $\mathbf{PUSH}(\mathcal{S}, [\mathbf{p}_1]); \mathbf{PUSH}(\mathcal{S}, [\mathbf{p}_2]);$ 
12 return ( $\mathcal{S}^-, \mathcal{S}^+$ );
```

When the dimension of the parameter vector \mathbf{p} is large, it becomes difficult to achieve a good approximation of the solution set. In the case of our problem, it is difficult to obtain inner and outer sets for \mathcal{S} ; see Equation 7. As a matter of fact, the algorithm **SIVIA** is of exponential complexity with respect to the dimension of the vector \mathbf{p} [17]. The bisection operation is to be performed as a last resort because a bisection in a direction often results in a bisection in other directions and the CPU time explodes. In the ideal case, a bisection should only be used to separate solutions or break singularities. To reduce the number of bisections, an operator called contractor can be used (e.g., [22]). Interestingly, a contractor makes it possible to reduce the search box without making bisections. The principle of contraction is briefly explained in the following section.

4.3. Contractors

Consider k variables $x_i \in \mathbb{R}$, $i \in \{1, \dots, k\}$, linked by m relations of the form

$$f_j(x_1, x_2, \dots, x_k) = 0, \quad j \in \{1, \dots, m\}. \quad (9)$$

Each variable x_i is known to belong to a prior interval domain $[x_i]$. Define the vector \mathbf{x} as $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_k)^T$, and its prior domain as $[\mathbf{x}] = [x_1] \times [x_2] \times \dots \times [x_k]$. Let \mathbf{f} be a vector function $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = (f_1(\mathbf{x}), f_2(\mathbf{x}), \dots, f_m(\mathbf{x}))^T$. Equation (9) can then be written in vector form as $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$. This corresponds to a *constraint satisfaction problem* (CSP) \mathcal{H} , which can be formulated as,

$$\mathcal{H} : (\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}, \quad \mathbf{x} \in [\mathbf{x}]). \quad (10)$$

Because the domain of variables are intervals, this type of CSP is also known as an *interval CSP*. The solution set of \mathcal{H} is defined as $\mathcal{S}_{\mathcal{H}} = \{\mathbf{x} \in [\mathbf{x}] \mid \mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}\}$.

Solving interval CSPs can be approached with contractors [23, 24]. An operator $\mathcal{C} : \mathbb{IR}^k \rightarrow \mathbb{IR}^k$ is a contractor for the interval CSP \mathcal{H} defined by Equation (10), if for any box $[\mathbf{x}]$, it satisfies:

$$\mathcal{C}([\mathbf{x}]) \subset [\mathbf{x}] \quad \text{and} \quad ([\mathbf{x}] \cap \mathbb{S}_{\mathcal{H}}) \subset \mathcal{C}([\mathbf{x}])$$

A contractor can be considered as a way to characterize a subset of $[\mathbf{x}]$ containing all solutions of the CSP \mathcal{H} . In other words, contracting \mathcal{H} means replacing $[\mathbf{x}]$ by a smaller domain $[\mathbf{x}_s]$ such that the solution set $\mathbb{S}_{\mathcal{H}}$ remains unchanged, i.e., $\mathbb{S}_{\mathcal{H}} \subset [\mathbf{x}_s] \subset [\mathbf{x}]$. We refer the reader to [25] for a complete description.

Several techniques such as the Newton method [22, 26, 27] or the Krawczyk method [28] have been extended to intervals and are used to solve such CSP problems. However, they are limited to problems where the number of constraints is equal to the number of variables. When the number of constraints and variables are different, we can use interval constraint propagation techniques also called local consistency approaches [29].

A popular algorithm used for constraint propagation, called the *forward-backward* contractor $\mathcal{C}_{\downarrow\uparrow}$, is a version of the local Waltz filtering algorithm initially presented in [30] for real numbers and extended to intervals in [29, 32, 33]. It consists of decomposing the constraints into elementary constraints, i.e., a constraint that contains only one arithmetic operation such as $\{+, -, \times, /\}$ between two variables or an elementary function $\{\exp, \log, \dots\}$. A set of intermediate variables is hence introduced. It is thus possible to construct a graph whose vertices are represented by variables and edges by constraints called primitive constraints [34].

The resolution algorithm of the *forward-backward* contractor includes two steps. The first, called *forward* propagation, consists in projecting each primitive constraints one-to-one by traversing the graph from the leaves to the root (for a tree). The second step, called *backward* propagation, consists in traversing the graph in the opposite direction by projecting in turn the primitive constraints. This contractor, is optimal if the propagation graph does not cycle. A graph has a cycle when a variable appears several times, i.e., when the multi-occurrence problem occurs. In this case, making a single *forward-backward* propagation does not reduce optimally the variable domains. The process can be repeated until no further contraction is obtained (e.g., see [25]). This is illustrated by the following example.

Consider the CSP

$$\mathcal{H} : (x_1 \exp(x_2) \in [y], \mathbf{x} \in [\mathbf{x}]).$$

The relationship $y = x_1 \exp(x_2)$ can be decomposed into primitive constraints as follows

$$y = x_1 \exp(x_2) \iff tmp_1 := \exp(x_2) \quad \text{and} \quad y := x_1 tmp_1;$$

where tmp_1 is an intermediate variable which appears only once on the left side and once on the right side. The variables x_1 and x_2 appear once on the right side and y once on the left side, the graph is then acyclic. The contractor reduction can be optimal.

The *forward* propagation step is performed as follows:

$$[tmp_1] := \exp([x_2]) \quad \text{and} \quad [y_0] := [x_1] \cdot [tmp_1].$$

This step allows the propagation of the domains of x_1 and x_2 in order to evaluate $[tmp_1]$ and the domain $[y_0]$ of y . If $[y_0]$ is incompatible with the available information *a priori*

about y , i.e., $[y] \cap [y_0] = \emptyset$, then the solution set is empty. Otherwise, an update of $[y_0]$ is performed and we then obtain:

$$[y_0] := [y_0] \cap [y].$$

The *backward* propagation aims to reduce, if necessary, the variable domains x_1 and x_2 using the information on y . This process is the inverse of the *forward* propagation. It is illustrated as follows:

$$\begin{cases} [y_0] &:= [y_0] \cap [y] \\ [x_1] &:= [x_1] \cap ([y_0]/[tmp_1]) \\ [tmp_1] &:= [tmp_1] \cap ([y_0]/[x_1]) \\ [x_2] &:= [x_2] \cap \log([tmp_1]). \end{cases}$$

5. Bounded-error estimation of dielectric relaxation parameters

Quite recently, an algorithm called **SADE** (**SIVIA** with *forward-backward* contractor applied to dielectric spectroscopy) was proposed in [20] to solve the set inversion problem given by Equation (7). This algorithm interleaves bisection and contraction, making applicable the error-bounded approach to the dielectric relaxation parameter estimation problem as presented in Section 3. As background work for the contribution of this paper, the most important steps of **SADE** are briefly explained in the following section. The contribution, consisting in improvements to this algorithm, are then presented in section 5.2.

5.1. **SADE : Sivia with forward-backward contractor applied to dielectric spectroscopy**

The algorithm **SADE** [20] performs a combinatorial exploration of the search space in order to give, for each parameter –when at least one solution exists– an interval that contains in a guaranteed way its exact value. As in the original algorithm **SIVIA**, **SADE** starts with an initial box which represents the prior search set $[p_0]$ for the parameters to be estimated, stored it in a stack: an interval for each parameter. The initial box $[p_0]$ is chosen large enough to be sure that the expected solution set is in $[p_0]$.

Unlike in the original version **SIVIA**, each time the algorithm **SADE** finds a *feasible* or an *undetermined* box with a width lower than or equal to η , it stores the convex union of the current result box and the newly found box instead of pushing this new box into a list. The convex union of two intervals is defined by

$$\text{CONVEXUNION}([x], [y]) = [\min(x^-, y^-), \max(x^+, y^+)].$$

The convex union of two boxes is hence the enclosing box of the classical union of the two boxes. It is defined componentwise and the returned value is not a list anymore but a single box.

As the relaxation time parameters τ_k and their corresponding intervals $[\tau_k]$ cover many orders of magnitude, it makes no sense to bisect these intervals in the middle. The algorithm **SADE** hence uses a *logarithmic* bisection for $[\tau_k]$. In fact, by rewriting $[\tau_k] = [10^{t_k^-}, 10^{t_k^+}]$ and putting $w^{(\tau)}([\tau_k]) = t_k^+ - t_k^-$, the *logarithmic* bisection is defined,

for $k = 0, \dots, n-1$, by

$$\mathbf{BISECT}([\tau_k]) = \left\{ \left[10^{t_k^-}, 10^{\frac{w^{(\tau)}([\tau_k])}{2} + t_k^-} \right], \left[10^{\frac{w^{(\tau)}([\tau_k])}{2} + t_k^-}, 10^{t_k^+} \right] \right\}. \quad (11)$$

Note also that Algorithm **SADE** breaks the symmetries that may exist when some permutations of the parameters do not change the value of the dielectric function by assuming that

$$\forall k \in \{0, \dots, n-2\}, \quad \tau_k < \tau_{k+1}. \quad (12)$$

As the algorithm deals with interval arithmetic, it is clear that this constraint implies that the lower bound of $[\tau_{k+1}]$ cannot be smaller than the lower bound of $[\tau_k]$ and conversely the upper bound of $[\tau_k]$ cannot be greater than the upper bound of $[\tau_{k+1}]$. Formula (12) can be written in interval arithmetic as $\forall k \in \{0, \dots, n-2\}$

$$[\tau_k^-, \tau_k^+] := [\tau_k^-, \min(\tau_k^+, \tau_{k+1}^+)] \quad \text{and} \quad [\tau_{k+1}^-, \tau_{k+1}^+] := [\max(\tau_k^-, \tau_{k+1}^-), \tau_{k+1}^+]. \quad (13)$$

The description of **SADE** is summarized in [20, Fig. 9]. **SADE** does not only provide a confidence interval for each parameter of the dielectric model function, but it also indicates the number of relaxation modes that are necessary to model the measured spectrum.

However, its convergence time may drastically increase when the parameter estimation problem is ill-conditioned. This is the case when the relaxation time parameters τ_k and the corresponding interval $[\tau_k]$, $k \in \{0, \dots, n-1\}$ cover many orders of magnitude. This is also the case when the number of parameters to be estimated is too large, i.e., when the number of relaxations increases. Then, **SADE** requires significant CPU time to converge. Thus removing the bad effect of this ill-conditioning might have a beneficial impact on the convergence of **SADE**. The idea is to perform a preconditioning/preprocessing of the prior search set of parameters in order to remove large slices of parameters that do not work. The proposed preconditioning will be discussed in the following section.

5.2. *PSADE : a preconditioned SADE algorithm*

As mentioned above, the algorithm **SADE** may suffer poor convergence when the estimation problem is ill-conditioned. The idea developed in this paper is to decompose the parameter space according to the order relation defined by the order of magnitude of the variables, then to consider first the dimensions in the higher order of magnitude class and only those. In our case study, this strategy leads to consider the τ_k 's dimensions first in order to remove parameter subspaces that are not included in the solution set along these dimensions. As will be shown by the empirical study, the preconditioning process applied to the prior search set $[\mathbf{p}_0]$ has a significant positive impact on the convergence of the algorithm.

5.2.1. *Preconditioner*

The proposed preconditioner, that we call **PRECOND**^(τ), implements a fitting algorithm of the Branch-and-Bound type with *forward-backward* contractor. **PRECOND**^(τ) needs an initial search box $[\mathbf{p}_0]$ which is stored in the stack **S**. Its second input is a small positive real number ξ –not necessarily equal to η – which determines the global subpaving precision

of the algorithm. Each time the algorithm $\text{PRECOND}^{(\tau)}$ finds a *feasible* or an *undetermined* box with a width lower than or equal to ξ , it stores it in the stack Sr . Otherwise, if the box has a width greater than the precision parameter ξ , then it is bisected but only along the dimensions of the parameters τ_k and the test is recursively applied to these newly generated boxes.

As output, $\text{PRECOND}^{(\tau)}$ returns the stack Sr which contains a search space where large slices of parameter space that do not work, have been deleted. Then, we use this new search space as input of the algorithm **SADE** that completes the job. This combination gives rise to the algorithm **PSADE**: preconditioned **SADE**.

It is possible to apply the same idea to other parameters to build a multilevel preconditioner.

The description of $\text{PRECOND}^{(\tau)}$ is summarized in Algorithm 2 and its main procedures are:

- **CONTRACTITER** is described in Algorithm 3. It works on a system of constraints to eliminate inconsistent parts of the current box $[\mathbf{p}]$ without loss of solution. It uses the procedure **CONTRACT**, which implements the *forward-backward* contractor and breaks some symmetries of the used model as explained above (see formulas 12, 13). The **CONTRACT** function is described by Algorithm 4. In the ideal case, a contraction phase can lead to an empty set showing no solution in the current box $[\mathbf{p}]$. The loop “for $i \leftarrow 0$ to $(m-1)$ do” of line 3 iteratively performs work on all parameters to be estimated. At the end of this, the boolean function **isBetter** (line 7) tests if one of the intervals of the box $[\mathbf{p}]$ is reduced by more than **tol**. If so the loop “Do ... While” (lines 1-7), recalls the work on all the parameters since the causes of this reduction are global to the whole system of constraints and so on until reaching an almost fixed point.
- **BISECT**^(τ) is summarized in Algorithm 5. When the contraction phase has no effect on the current box $[\mathbf{p}]$, it is split into two boxes in order to start the new search on the boxes $[\mathbf{p}_1]$ and $[\mathbf{p}_2]$. This bisection is *logarithmic* (see Equation 11) and is performed only with respect to the parameters τ_k .

Algorithm 2: $\text{Sr} \leftarrow \text{PRECOND}^{(\tau)} (\text{S}, [\tilde{\mathbf{e}}'], [\tilde{\mathbf{e}}''], \text{tol}, \xi)$

Input: S : main stack which contains the prior search set or the initial box of parameters $[\mathbf{p}_0]$, $[\tilde{\mathbf{e}}']$: vector of intervals of the real part of the measured permittivity of length m , $[\tilde{\mathbf{e}}'']$: vector of intervals of the imaginary part of the measured permittivity of length m , **tol**: percent used to test if the current box is reduced with respect to the old for more than **tol**, ξ : global subpaving precision, it is used to stop the bisection if a box is too small.

Output: Sr : stack result which contains the new search space where the slices of parameters that do not work, are deleted.

```

1   $\text{Sr} \leftarrow \emptyset$ ;
2  while ( $\text{S} \neq \emptyset$ ) do
3       $[\mathbf{p}_c] \leftarrow \text{POP}(\text{S})$ ;
4      if ( $[\mathbf{p}_c] \not\subseteq [\mathbf{p}_r]$ ) then
5           $\text{CONTRACTITER}([\mathbf{p}_c], [\tilde{\mathbf{e}}'], [\tilde{\mathbf{e}}''], \text{nbRelax}, \text{tol})$ ;
6          if  $[\mathbf{p}_c]$  is feasible then
7               $\text{PUSH}(\text{Sr}, [\mathbf{p}_c])$ ;
8          if  $[\mathbf{p}_c]$  is undetermined then
9              if ( $w^{(\tau)}([\mathbf{p}_c]) \leq \xi$ ) then
10                  $\text{PUSH}(\text{Sr}, [\mathbf{p}_c])$ ;
11              else
12                  $([\mathbf{p}_1], [\mathbf{p}_2]) \leftarrow \text{BISECT}^{(\tau)}([\mathbf{p}_c])$ ;
13                  $\text{PUSH}(\text{S}, [\mathbf{p}_1])$ ;  $\text{PUSH}(\text{S}, [\mathbf{p}_2])$ ;
14  RETURN ( $\text{Sr}$ );

```

Algorithm 3: $[p] \leftarrow \text{CONTRACTITER}([p], [\tilde{\epsilon}'], [\tilde{\epsilon}''], \text{nbRelax}, \text{tol})$

Input: $[p]$: box of parameters, $[\tilde{\epsilon}']$: vector of intervals of the real part of the measured permittivity of length m , $[\tilde{\epsilon}'']$: vector of intervals of the imaginary part of the measured permittivity of length m , nbRelax : number of relaxation modes, tol : percent used to test if the current box is reduced with respect to the old for more than tol .

Output: $[p]$: box result.

```

1 Do
2    $[p_{\text{old}}] \leftarrow [p]$ ;
3   for  $i \leftarrow 0$  to  $(m - 1)$  do
4      $[p] \leftarrow \text{CONTRACT}([p], [\tilde{\epsilon}_i'], [\tilde{\epsilon}_i''], \text{nbRelax})$ ;
5     if  $([p] = \emptyset)$  then
6       break
7 while  $(\text{isBETTER}([p], [p_{\text{old}}], \text{tol}) = 1)$  or  $([p] \neq \emptyset)$ 
8 return  $([p])$ ;
```

Algorithm 4: $[p_r] \leftarrow \text{CONTRACT}([p], [\tilde{\epsilon}'], [\tilde{\epsilon}''], \text{nbRelax})$

Input : $[p]$ box of parameters, freq : frequency, nbRelax : number of relaxation modes, $[\tilde{\epsilon}']$: interval of the real part of the measured permittivity, $[\tilde{\epsilon}'']$: interval of the imaginary part of the measured permittivity.

Output: $[p_r]$: box result.

```

1 if  $([p] = \emptyset)$  then
2   return  $(\emptyset)$ ;
3  $[\sigma_{\text{DC}}] \leftarrow [p_{2\text{nbRelax}+1}]$ ;  $[\epsilon'_{tmp}] \leftarrow [0]$ ;  $[\epsilon''_{tmp}] \leftarrow [0]$ ; RESIZE  $([\Delta\epsilon], \text{nbRelax} + 1)$ ; RESIZE  $([\tau], \text{nbRelax})$ ;  $[\Delta\epsilon_0] \leftarrow [p_0]$ ;
4 for  $i \leftarrow 0$  to  $(\text{nbRelax} - 1)$  do
5    $[\Delta\epsilon_{i+1}] \leftarrow [p_{2(1+i)}]$ ;  $[\tau_i] \leftarrow [p_{2i+1}]$ ;
6   RESIZE  $(M_i^{(1)}, 4)$ ;
7    $M_{i,0}^{(1)} \leftarrow [\tau_i] * \omega$ ;  $M_{i,1}^{(1)} \leftarrow (M_{i,0}^{(1)})^2$ ;  $M_{i,2}^{(1)} \leftarrow M_{i,1}^{(1)} + 1$ ;  $M_{i,3}^{(1)} \leftarrow [\Delta\epsilon_{i+1}] / M_{i,2}^{(1)}$ ;
8   RESIZE  $(M_i^{(2)}, 2)$ ;
9   if  $(i = 0)$  then
10     $M_{i,0}^{(2)} \leftarrow M_{i,3}^{(1)}$ ;  $M_{i,1}^{(2)} \leftarrow M_{i,3}^{(1)} * ([\tau_i] * \omega)$ ;
11   else
12     $M_{i,0}^{(2)} \leftarrow M_{i-1,0}^{(2)} + M_{i,3}^{(1)}$ ;  $M_{i,1}^{(2)} \leftarrow M_{i-1,1}^{(2)} + M_{i,3}^{(1)} * ([\tau_i] * \omega)$ ;
13  $[\epsilon'_{tmp}] \leftarrow [\Delta\epsilon_0] + M_{\text{nbRelax}-1,0}^{(2)}$ ;  $[\epsilon''_{tmp}] \leftarrow ([\sigma_{\text{DC}}] / \omega\epsilon_0) + M_{\text{nbRelax}-1,1}^{(2)}$ ;
14 if  $(([\epsilon'_{tmp}] \subseteq [\tilde{\epsilon}']) \text{ and } ([\epsilon''_{tmp}] \subseteq [\tilde{\epsilon}'']))$  then
15   return  $([p])$ ;
16  $[\epsilon'_{tmp}] \leftarrow [\epsilon'_{tmp}] \cap [\tilde{\epsilon}']$ ;  $[\epsilon''_{tmp}] \leftarrow [\epsilon''_{tmp}] \cap [\tilde{\epsilon}'']$ ;
17 if  $(([\epsilon'_{tmp}] = \emptyset) \text{ or } ([\epsilon''_{tmp}] = \emptyset))$  then
18   return  $(\emptyset)$ ;
19  $M_{\text{nbRelax}-1,0}^{(2)} \leftarrow ([\epsilon'_{tmp}] - [\Delta\epsilon_0]) \cap M_{\text{nbRelax}-1,0}^{(2)}$ ;  $[\Delta\epsilon_0] \leftarrow ([\epsilon'_{tmp}] - M_{\text{nbRelax}-1,0}^{(2)}) \cap [\Delta\epsilon_0]$ ;
20  $M_{\text{nbRelax}-1,1}^{(2)} \leftarrow ([\epsilon''_{tmp}] - [\sigma_{\text{DC}}] / \omega\epsilon_0) \cap M_{\text{nbRelax}-1,1}^{(2)}$ ;  $[\sigma_{\text{DC}}] \leftarrow (([\epsilon''_{tmp}] - M_{\text{nbRelax}-1,1}^{(2)}) * \omega\epsilon_0) \cap [\sigma_{\text{DC}}]$ ;
21 for  $i \leftarrow (\text{nbRelax} - 1)$  downto 0 do
22   if  $(i = 0)$  then
23      $M_{i,3}^{(1)} \leftarrow (M_{i,1}^{(2)} / ([\tau_i] * \omega)) \cap M_{i,3}^{(1)}$ ;  $[\tau_i] \leftarrow (M_{i,1}^{(2)} / (M_{i,3}^{(1)} * \omega)) \cap [\tau_i]$ ;  $M_{i,3}^{(1)} \leftarrow M_{i,0}^{(2)} \cap M_{i,3}^{(1)}$ ;
24   else
25      $M_{i-1,1}^{(2)} \leftarrow (M_{i,1}^{(2)} - M_{i,3}^{(1)} * [\tau_i] * \omega) \cap M_{i-1,1}^{(2)}$ ;  $M_{i,3}^{(1)} \leftarrow ((M_{i,1}^{(2)} - M_{i-1,1}^{(2)}) / ([\tau_i] * \omega)) \cap M_{i,3}^{(1)}$ ;
26      $[\tau_i] \leftarrow ((M_{i,1}^{(2)} - M_{i-1,1}^{(2)}) / (M_{i,3}^{(1)} * \omega)) \cap [\tau_i]$ ;  $M_{i-1,0}^{(2)} \leftarrow (M_{i,0}^{(2)} - M_{i,3}^{(1)}) \cap M_{i-1,0}^{(2)}$ ;
27      $M_{i,3}^{(1)} \leftarrow (M_{i,0}^{(2)} - M_{i-1,0}^{(2)}) \cap M_{i,3}^{(1)}$ ;
28    $[\Delta\epsilon_{i+1}] \leftarrow (M_{i,2}^{(1)} * M_{i,3}^{(1)}) \cap [\Delta\epsilon_{i+1}]$ ;  $M_{i,2}^{(1)} \leftarrow ([\Delta\epsilon_{i+1}] / M_{i,3}^{(1)}) \cap M_{i,2}^{(1)}$ ;  $M_{i,1}^{(1)} \leftarrow (M_{i,2}^{(1)} - 1) \cap M_{i,1}^{(1)}$ ;  $M_{i,0}^{(1)} \leftarrow \text{SQRT}(M_{i,1}^{(1)}) \cap M_{i,0}^{(1)}$ ;  $[\tau_i] \leftarrow (M_{i,0}^{(1)} / \omega) \cap [\tau_i]$ ;
29 for  $i \leftarrow 0$  to  $(\text{nbRelax} - 2)$  do
30    $[\tau_i] \leftarrow [\tau_i^- , (\min(\tau_i^+, \tau_{i+1}^+))]$ ;  $[\tau_{i+1}] \leftarrow [(\max(\tau_{i+1}^-, \tau_i^-)) , \tau_{i+1}^+]$ ; PUSHBACK  $([p_r], [\Delta\epsilon_i])$ ;
31   PUSHBACK  $([p_r], [\tau_i])$ ;
32 PUSHBACK  $([p_r], [\Delta\epsilon_{\text{nbRelax}-1}])$ ; PUSHBACK  $([p_r], [\tau_{\text{nbRelax}-1}])$ ; PUSHBACK  $([p_r], [\Delta\epsilon_{\text{nbRelax}}])$ ; PUSHBACK  $([p_r], [\sigma_{\text{DC}}])$ ;
33 return  $([p_r])$ ;
```

5.2.2. The PSADE algorithm

After describing the preconditioner, it is possible to give the description of the algorithm **PSADE**, as summarized in Algorithm 6. **PSADE** finds the minimum number of relaxation modes which make the solution set non-empty. Its main procedures are:

- **SETTINGINITVALUE** is summarized in Algorithm 7. This function sets the initial search space for unknown parameters. It uses two basic structures: a vector and a stack.

Algorithm 5: $([x], [y]) \leftarrow \text{BISECT}^{(\tau)}([p])$

Input : $[p]$: box of parameters.
Output: $[x], [y]$ two boxes.

```

1  $n \leftarrow \text{size}([p]) - 1$ ;  $\ell_1 \leftarrow -1$ ;  $j \leftarrow 0$ ;
2 for  $i \leftarrow 1$  to  $n - 1$  (Step = 2) do
3    $\ell \leftarrow \log_{10}(p_i^+) - \log_{10}(p_i^-)$ ;
4   if  $(\ell > \ell_1)$  then
5      $j \leftarrow i$ ;  $\ell_1 \leftarrow \ell$ ;
6  $[x] \leftarrow [p]$ ;  $[y] \leftarrow [p]$ ;  $tmp \leftarrow \text{pow}(10, \ell_1/2)$ ;
7  $[x_j] \leftarrow [x_j^-, tmp * x_j^-]$ ;  $[y_j] \leftarrow [tmp * y_j^-, y_j^+]$ ;
8 RETURN  $([x], [y])$ ;
```

Let S be a stack and $[p]$ be a vector of intervals, the function `PUSH` (S , `elt`) adds `elt` at the top of the stack S , and the function `PUSHBACK` ($[p]$, `elt`) adds `elt` at the end of the vector $[p]$, after its current last element. This search space is stored in the main stack S :

$$\begin{bmatrix} [\sigma_{DC}] \\ [\Delta\varepsilon_{n-1}] \\ [\tau_{n-1}] \\ \vdots \\ [\Delta\varepsilon_1] \\ [\tau_1] \\ [\Delta\varepsilon_0] \\ [\tau_0] \\ [\varepsilon_\infty] \end{bmatrix}$$

- `PRECOND`^(τ), already described above, is given Algorithm 2.
- `CONTRACTITER`, already described above, is given by Algorithm 3.
- `BISECT` implements Algorithm 8. When the contraction phase has no effect on the current box $[p]$, it is split into two boxes in order to start the search of the solution on the box $[p_1]$ and on $[p_2]$. The algorithm starts by searching the index of the greatest component of $[p]$. The bisection is only *logarithmic* when it comes to parameters τ_k , otherwise it is normal as explained by Equation (8).

5.2.3. Stopping criterion

As we can observe in Equation (4), the model has four families of parameter: ε_∞ , τ_k , $\Delta\varepsilon_k$ and σ_{DC} where $k \in \{0, \dots, n-1\}$. These parameters are of heterogeneous nature. They have different effects on the complex dielectric permittivity, do not behave in the same way and are not represented on the same scale. Indeed, ε_∞ , $\Delta\varepsilon_k$ and σ_{DC} vary linearly whereas the parameters τ_k follow an logarithmic scale. Therefore, rather than use a global subpaving precision to stop the bisection process if a box is too small, a percentage is applied for each parameter family. The way of stopping the bisection process in `PSADE` is hence achieved with this stopping criterion:

$$\left(\left(\frac{\text{rad}[\varepsilon_\infty]}{\text{mid}[\varepsilon_\infty]} \% \right) < \ell_1 \% \right) \& \left(\left(\frac{\text{rad}[\tau_i]}{\text{mid}[\tau_i]} \% \right) < \ell_2 \% \right) \& \left(\left(\frac{\text{rad}[\Delta\varepsilon_j]}{\text{mid}[\Delta\varepsilon_j]} \% \right) < \ell_3 \% \right) \& \left(\left(\frac{\text{rad}[\sigma_{DC}]}{\text{mid}[\sigma_{DC}]} \% \right) < \ell_4 \% \right), \quad (14)$$

Algorithm 6: $([p_r], \text{nbRelax}) \leftarrow \text{PSADE}([\varepsilon_\infty], [\tau], [\Delta\varepsilon], [\sigma_{DC}], \text{minRelax}, \text{maxRelax}, [\tilde{\varepsilon}'], [\tilde{\varepsilon}''], \text{tol}, \eta, \xi)$

Input: $[\varepsilon_\infty]$: interval for the high frequency permittivity; $[\tau]$: interval for the relaxation time; $[\Delta\varepsilon]$: interval for the dielectric strength; $[\sigma_{DC}]$: interval for the conductivity; minRelax : minimum number of relaxation modes; maxRelax : maximum number of relaxation modes; $[\tilde{\varepsilon}']$: vector of intervals of the real part of the measured permittivity of length m ; $[\tilde{\varepsilon}'']$: vector of intervals of the imaginary part of the measured permittivity of length m ; tol : percent used to test if the current box is reduced with respect to the old for more than tol ; η : global subpaving precision, it is used to stop the bisection if a box is too small; ξ : subpaving precision for the preconditioner, it is also used to stop the bisection if a box is too small.

Output: $[p_r]$: box result, nbRelax : number of relaxation modes.

```

1 for nbRelax ← minRelax to maxRelax do
2   S ← SETTINGINITVALUE (nbRelax,  $[\varepsilon_\infty]$ ,  $[\tau]$ ,  $[\Delta\varepsilon]$ ,  $[\sigma_{DC}]$ );
3   Sr ← PRECOND( $\tau$ ) (S,  $[\tilde{\varepsilon}']$ ,  $[\tilde{\varepsilon}'']$ ,  $\text{tol}$ ,  $\xi$ );
4    $[p_r] \leftarrow \emptyset$ ;
5   while (Sr ≠  $\emptyset$ ) do
6      $[p_c] \leftarrow \text{POP}$  (Sr);
7     if ( $[p_c] \not\subseteq [p_r]$ ) then
8       CONTRACTITER ( $[p_c]$ ,  $[\tilde{\varepsilon}']$ ,  $[\tilde{\varepsilon}'']$ , nbRelax,  $\text{tol}$ );
9       if  $[p_c]$  is feasible then
10         $[p_r] \leftarrow \text{CONVEXUNION}([p_r], [p_c])$ ;
11        if  $[p_c]$  is undetermined then
12          if ( $w([p_c]) \leq \eta$ ) then
13             $[p_r] \leftarrow \text{CONVEXUNION}([p_r], [p_c])$ ;
14          else
15            ( $[p_1], [p_2]$ ) ← BISECT ( $[p_c]$ );
16            PUSH (Sr,  $[p_1]$ ); PUSH (Sr,  $[p_2]$ );
17   if ( $[p_r] \neq \emptyset$ ) then
18     RETURN ( $[p_r]$ , nbRelax);
19   else
20     WRITE(No result found with nbRelax relaxations);

```

Algorithm 7: $S \leftarrow \text{SETTINGINITVALUE}(\text{nbRelax}, [\varepsilon_\infty], [\tau], [\Delta\varepsilon], [\sigma_{DC}])$

Input: nbRelax : number of relaxations; $[\varepsilon_\infty]$: interval for the high frequency permittivity; $[\tau]$: interval for the relaxation time; $[\Delta\varepsilon]$: interval for the dielectric strength and $[\sigma_{DC}]$: interval for the conductivity.

Output: S : main stack containing the initial search space or the initial box of parameters.

```

1  $[p] \leftarrow \emptyset$ ;  $S \leftarrow \emptyset$ ; PUSHBACK ( $[p]$ ,  $[\varepsilon_\infty]$ );
2 for i ← 0 to (nbRelax − 1) do
3   PUSHBACK ( $[p]$ ,  $[\tau]$ ); PUSHBACK ( $[p]$ ,  $[\Delta\varepsilon]$ );
4 PUSHBACK ( $[p]$ ,  $[\sigma_{DC}]$ ); PUSH (S,  $[p]$ );
5 RETURN (S);

```

Algorithm 8: $([x], [y]) \leftarrow \text{BISECT}([p])$

Input : $[p]$: box of parameters.

Output: $[x], [y]$: two boxes.

```

1  $n \leftarrow \text{SIZE}([p]) - 1$ ;  $\ell_1 \leftarrow -1$ ;  $j \leftarrow 0$ ;
2 for i ← 0 to n − 1 do
3   if ( $i \bmod 2 = 0$ ) then
4      $\ell \leftarrow w([p_i])$ ;
5   else
6      $\ell \leftarrow \log_{10}(p_i^+) - \log_{10}(p_i^-)$ ;
7   if ( $\ell > \ell_1$ ) then
8      $j \leftarrow i$ ;  $\ell_1 \leftarrow \ell$ ;
9  $[x] \leftarrow [p]$ ;  $[y] \leftarrow [p]$ ;
10 if ( $\ell_1 < w([p_n])$ ) then
11    $\text{tmp} \leftarrow w([p_n])/2$ ;  $[x_n] \leftarrow [x_n^-, \text{tmp} + x_n^-]$ ;  $[y_n] \leftarrow [\text{tmp} + y_n^-, y_n^+]$ ;
12 else
13   if ( $j \bmod 2 = 0$ ) then
14      $\text{tmp} \leftarrow \ell_1/2$ ;  $[x_j] \leftarrow [x_j^-, \text{tmp} + x_j^-]$ ;  $[y_j] \leftarrow [\text{tmp} + y_j^-, y_j^+]$ ;
15   else
16      $\text{tmp} \leftarrow \text{POW}(10, \ell_1/2)$ ;  $[x_j] \leftarrow [x_j^-, \text{tmp} \times x_j^-]$ ;  $[y_j] \leftarrow [\text{tmp} \times y_j^-, y_j^+]$ ;
17 RETURN ( $[x], [y]$ );

```

where $k \in \{0, \dots, n-1\}$ and ℓ_s , $s = 1, \dots, 4$ is a specified percentage and i (resp. j) refers to the index of the largest interval of τ_k (resp. $\Delta\varepsilon_k$).

Note that, if x is an uncertain variable with support $[x]$, the midpoint of $[x]$ can be interpreted as an estimate of the value of x and the radius of $[x]$ as the uncertainty on x .

6. Empirical evaluation and discussion

In this section, we illustrate with some numerical experiments the efficiency and the numerical behavior of the algorithm **PSADE**. We first provide an experiment that clearly shows the importance of including a contractor in the parameter estimation algorithm. A second experiment emphasis the superiority of **PSADE** compared to **SADE** in terms of CPU (Central Processing Unit) time. The last subsection then tests the algorithm **PSADE** in a set of experiments, in which the amplitude of the noise corrupting the measurements and the subpaving strategy leading to the stopping criterion are varied. The quality of the estimated parameter values is scaled thank to a specific criterion that we propose.

All experiments were performed on an Intel(R) Core(TM)2 Duo CPU E8400@3.00GHz with 3GB memory. The operating system was 10.2 Ubuntu Linux. All algorithms are implemented inC++.

6.1. SADE and PSADE versus SIVIA

We first consider the case of dielectric relaxation spectra with a single relaxation mode. The model for a single relaxation mode (i.e., $n = 1$ in Equation 6) was simulated using the expression of real and imaginary parts $\varepsilon'(\omega)$ and $\varepsilon''(\omega)$ with $(\varepsilon_\infty, \tau_0, \Delta\varepsilon_0, \sigma_{DC})^T = (3, 10^{-3}, 6, 0.3)^T$ and $\varepsilon_0 = 8.854187 \cdot 10^{-12}$.

For these simulations the amplitude of the noise was specified at 1% for both the real and imaginary parts of the dielectric permittivity. The pseudo-measurements are assumed bounded and given by the real intervals

$$\begin{cases} [\tilde{\varepsilon}'(\omega_j)] &= [(1 - 1/100) \cdot \varepsilon'(\omega_j), (1 + 1/100) \cdot \varepsilon'(\omega_j)], \\ [\tilde{\varepsilon}''(\omega_j)] &= [(1 - 1/100) \cdot \varepsilon''(\omega_j), (1 + 1/100) \cdot \varepsilon''(\omega_j)], \end{cases}$$

where $\varepsilon'(\omega_j)$ and $\varepsilon''(\omega_j)$ are obtained by simulating the model with multiple values of $\omega_j = 2\pi f_j$, $j = 1, \dots, m$, f_j referring to the frequency, and m is the number of measurements which equals 39. The corresponding dielectric spectra are presented in Figure 1.

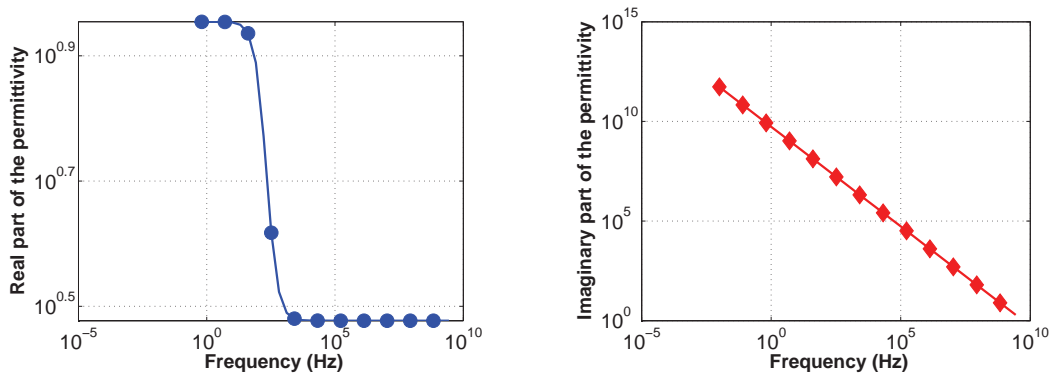


Figure 1. Real and imaginary parts of the relative dielectric permittivity for the single relaxation mode case.

The prior parameter search set is:

$$(\varepsilon_\infty, \tau_0, \Delta\varepsilon_0, \sigma_{\text{DC}})^T \in ([0, 2 \cdot 10^3], [1 \cdot 10^{-9}, 1 \cdot 10^9], [1 \cdot 10^{-9}, 2 \cdot 10^9], [0, 1])^T$$

Using the algorithms **SADE** and **PSADE**, we generate in less than one second with a global subpaving precision $\eta = 0.1$, the following estimated parameter intervals

$$\begin{cases} \varepsilon_\infty & \in [2.97, 3.02998] \\ \tau_0 & \in [0.000951093, 0.00104949] \\ \Delta\varepsilon_0 & \in [5.88003, 6.1199] \\ \sigma_{\text{DC}} & \in [0.297011, 0.302988]. \end{cases}$$

To motivate **SADE** and **PSADE** compared to a basic set inversion algorithm like the original **SIVIA**, let us compare the above results with those obtained if we do not use the *forward-backward* contractor in the algorithm **SADE**. This experiments showed that the required CPU time is drastically higher, of the order of 14 160 seconds, and that the solution box provides a poorer approximation

$$\begin{cases} \varepsilon_\infty & \in [2.92969, 3.05176] \\ \tau_0 & \in [0.000805842, 0.00111397] \\ \Delta\varepsilon_0 & \in [5.82077, 6.17001] \\ \sigma_{\text{DC}} & \in [0.25, 0.3125]. \end{cases}$$

Nevertheless, in both cases, the true parameter values are included in the solution intervals. As the algorithms **SADE** and **PSADE** do not find an empty outer approximation for the parameters to be estimated when $n = 1$, the model with one single relaxation mode is an admissible model.

This experiment shows the importance of the contraction phase when the number of parameters to be estimated is greater than 2. Given the poor results of the algorithm **SADE** without contraction, in what follows we only consider the algorithms **SADE** and **PSADE** with the *forward-backward* contractor.

6.2. PSADE versus SADE

Let us now consider the case of dielectric relaxation spectra including four relaxation modes. The model for four relaxation modes (i.e., $n = 4$ in Equation 6) was simulated using the expression for real and imaginary parts $\varepsilon'(\omega)$ and $\varepsilon''(\omega)$ with

$$(\varepsilon_\infty, \tau_0, \Delta\varepsilon_0, \tau_1, \Delta\varepsilon_1, \tau_2, \Delta\varepsilon_2, \tau_3, \Delta\varepsilon_3, \sigma_{\text{DC}})^T = (10, 10^{-6}, 3, 10^{-5}, 2, 10^{-4}, 6, 10^{-3}, 1, 10^{-8})^T$$

and $\varepsilon_0 = 8.854187 \cdot 10^{-12}$. The number of measurements is equal to 54.

The corresponding dielectric spectra are presented in Figure 2.

The prior parameter search set is given by

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_\infty \\ \tau_k \\ \Delta\varepsilon_k \\ \sigma_{\text{DC}} \end{pmatrix} \in \begin{pmatrix} [0, 2 \cdot 10^3] \\ [1 \cdot 10^{-9}, 1 \cdot 10^9] \\ [1 \cdot 10^{-9}, 2 \cdot 10^9] \\ [0, 1] \end{pmatrix}, \quad \text{with } k = 0, \dots, 3.$$

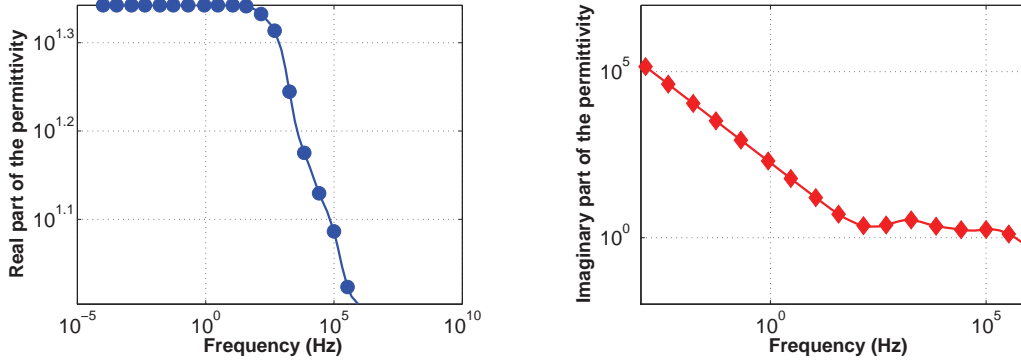


Figure 2. Real and imaginary parts of the relative dielectric permittivity for the four relaxation modes case.

At first, we set the amplitude of the noise at 1% and provided a global subpaving precision in both the algorithm **PSADE** and **SADE** at $\eta = 10^{-1}$. Using the algorithm **PSADE**, we obtained in 63 seconds the following estimated intervals for the parameters,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \varepsilon_{\infty} & \in [9.88141, 10.114] \\ \tau_0 & \in [8.71439e-07, 1.12254e-06] \\ \Delta\varepsilon_0 & \in [2.6164, 3.31923] \\ \tau_1 & \in [7.10497e-06, 1.52614e-05] \\ \Delta\varepsilon_1 & \in [1.53994, 2.46124] \\ \tau_2 & \in [8.4965e-05, 0.000111397] \\ \Delta\varepsilon_2 & \in [5.43122, 6.33919] \\ \tau_3 & \in [0.000598885, 0.00149893] \\ \Delta\varepsilon_3 & \in [0.725239, 1.35496] \\ \sigma_{DC} & \in [9.90468e-09, 1.01048e-08] \end{array} \right.$$

while with the algorithm **SADE**, we did not get any result after seven hours of computation. This clearly demonstrates the interest of the preconditioning step on the prior parameter search set.

6.3. Empirical evaluation of PSADE

In this section, **PSADE** has been evaluated empirically by testing it on several experiments :

- with different noise amplitudes,
- using a unique subpaving precision or different ones for the different families of parameters,
- using a stopping criterion based on percentages.

The results are presented in tables in which, whenever we give the estimated parameter intervals, we add the numerical *quality of estimation* that we evaluate with the indicator

$$Qe = \left(\frac{rad[x]}{mid[x]} \right) \%, \quad (15)$$

where $rad[x]$ (resp. $mid[x]$) is the radius (resp. the midpoint) of the interval $[x]$. The smaller the value of this percentage, the smaller is the width of the estimated parameter intervals compared to the magnitude of parameter value, and the better is the numerical quality of the estimation. In other words, a large value of $\mathbf{Q}e$ means a large uncertainty of the estimated parameters.

6.3.1. Impact of the noise amplitude

In order to take into account the effect of the amplitude of the noise on the parameter estimation, we performed different tests. A unique subpaving precision η was specified and we varied the values of the noise amplitude. The results obtained are reported in Tables 1, 2. In these tables, we display the parameters to be estimated with their actual values (i.e., the values used in the simulation) in the first column, the interval solution provided by \mathbf{P}_{SADE} associated with the numerical *quality of estimation* $\mathbf{Q}e$ and the CPU time for different values of the noise amplitude.

We can observe that the uncertainty of the estimated parameter values given by the quantity $\mathbf{Q}e$ and the CPU time increase with the noise amplitude: the larger the noise amplitude, the higher is the CPU time and the uncertainty of the estimated parameter values. This result is consistent with our expectations since large noise implies more uncertainty on the measurements, which implies that the set of admissible parameter values is larger.

As we can see, the variation of the noise amplitude is not reflected similarly on all the parameters, but only on τ_k and $\Delta\varepsilon_k$, $k = 0, \dots, 3$. This is explained by the fact that these parameters appear several times. Examining the analytical expressions of the real and imaginary parts of the complex dielectric permittivity (see formula (6)), we note that for a specified k , the parameter $\Delta\varepsilon_k$ occurs one time in the real part and one time in the imaginary part. On the other hand, the parameter τ_k occurs one time in the real part and 2 times in the imaginary part. The evaluation of natural inclusion functions of both parts has poor precision and the contractor $\mathbf{C}_{\downarrow\uparrow}$ is less effective, i.e., it does not significantly reduce the domains of these parameters.

On the contrary, the high frequency permittivity ε_∞ and the DC-conductivity σ_{DC} are less affected by a strong increase of the noise amplitude, i.e., the values of the indicator $\mathbf{Q}e$ associated with these parameters are relatively small compared to the others. In fact, these parameters appear only one time and the contraction of their domains is optimal.

When comparing Table 1 and Table 2, for a stopping criteria based on $\eta = 10^{-1}$ and $\eta = 10^{-2}$, respectively, we obviously note that the CPU times are drastically higher in Table 2 when the noise amplitude allows slack. In particular, there is a drastic increase of the CPU time when the noise amplitude is equal to 2% in Table 2.

6.3.2. Impact of the (unique) subpaving precision η

We performed different simulation experiments to evaluate the impact of the subpaving precision η , when the same is used for all the variables, on the parameters estimation. For two values of the noise amplitude ($10^{-1}\%$ and $10^{-2}\%$), we varied the values of the subpaving precision η . The results obtained are reported in Tables 3, 4. These tables give for each parameter to be estimated, its actual value, the interval solution associated with the numerical *quality of estimation* $\mathbf{Q}e$ and the CPU time for the different test values.

We can observe that, for a specified value of the noise amplitude, the CPU time increases as the global subpaving precision η decreases. The smaller the global subpaving precision η , the more significant is the CPU time and the better is the numerical quality

of the parameter estimation. This result is quite intuitive. We notice again that the high frequency permittivity ε_∞ and the DC-conductivity σ_{DC} are always well estimated compared to the other parameters. For the same reasons as in section 6.3.1, the values of $\mathbf{Q}e$ associated with ε_∞ and σ_{DC} are always smaller.

Table 1. Estimated parameters and CPU time for different values of the noise amplitude: 3%, 1% and $10^{-1}\%$. The subpaving precision in the algorithm PSADE is uniquely specified at $\eta = 10^{-1}$.

Param.	True Value	3%		1%		$10^{-1}\%$	
		Interval Solution	$\mathbf{Q}e$ (%)	Interval Solution	$\mathbf{Q}e$ (%)	Interval Solution	$\mathbf{Q}e$ (%)
ε_∞	10	[9.66234, 10.3222]	3.30	[9.88141, 10.114]	1.16	[9.97936, 10.0186]	0.19
τ_0	10^{-6}	[7.63506e-07, 1.18051e-06]	21.45	[8.71439e-07, 1.12254e-06]	12.59	[9.37855e-07, 1.05118e-06]	5.69
$\Delta\varepsilon_0$	3	[2.21563, 3.44029]	21.65	[2.6164, 3.31923]	11.84	[2.84898, 3.1191]	4.52
τ_1	10^{-5}	[4.56242e-06, 1.94564e-05]	62.00	[7.10497e-06, 1.52614e-05]	36.46	[8.27883e-06, 1.22447e-05]	19.32
$\Delta\varepsilon_1$	2	[1.17292, 2.71525]	39.66	[1.53994, 2.46124]	23.02	[1.77812, 2.23172]	11.31
τ_2	10^{-4}	[7.10497e-05, 0.000132188]	30.08	[8.4965e-05, 0.00011397]	13.46	[9.19653e-05, 0.000106982]	7.54
$\Delta\varepsilon_2$	6	[4.63329, 6.55392]	17.16	[5.43122, 6.33919]	7.71	[5.76801, 6.22047]	3.77
τ_3	10^{-3}	[0.000360357, 0.00294273]	78.18	[0.000598885, 0.00149893]	42.90	[0.000813123, 0.00122841]	20.34
$\Delta\varepsilon_3$	1	[0.457846, 1.93287]	61.69	[0.725239, 1.35496]	30.27	[0.871645, 1.2026]	15.95
σ_{DC}	10^{-8}	[9.70459e-09, 1.03049e-08]	1.00	[9.90468e-09, 1.01048e-08]	0.09	[9.99473e-09, 1.00147e-08]	0.09
CPU (s)		687		63		5	

Table 2. Estimated parameters and CPU time for different values of the noise amplitude: 2%, 1% and $10^{-1}\%$. The subpaving precision in the algorithm PSADE is uniquely specified at $\eta = 10^{-2}$.

Param.	True Value	2%		1%		$10^{-1}\%$	
		Interval Solution	$\mathbf{Q}e$ (%)	Interval Solution	$\mathbf{Q}e$ (%)	Interval Solution	$\mathbf{Q}e$ (%)
ε_∞	10	[9.78943, 10.2093]	2.09	[9.89404, 10.1055]	1.05	[9.98838, 10.0116]	0.11
τ_0	10^{-6}	[9.28786e-07, 1.06659e-06]	6.90	[9.572e-07, 1.04106e-06]	4.19	[9.85267e-07, 1.01413e-06]	1.44
$\Delta\varepsilon_0$	3	[2.81466, 3.16392]	5.84	[2.8892, 3.09994]	3.51	[2.96231, 3.0363]	1.23
τ_1	10^{-5}	[7.98627e-06, 1.27201e-05]	22.86	[8.76741e-06, 1.14573e-05]	13.30	[9.64662e-06, 1.04131e-05]	3.82
$\Delta\varepsilon_1$	2	[1.73663, 2.24391]	12.74	[1.84637, 2.14831]	7.55	[1.9483, 2.04578]	2.44
τ_2	10^{-4}	[8.96922e-05, 0.000110727]	10.49	[9.43959e-05, 0.000105646]	5.62	[9.85915e-05, 0.000101417]	1.41
$\Delta\varepsilon_2$	6	[5.62787, 6.29216]	5.57	[5.80995, 6.16627]	2.97	[5.95728, 6.03932]	0.68
τ_3	10^{-3}	[0.000632093, 0.00166977]	45.07	[0.000782627, 0.00133534]	26.09	[0.000947464, 0.00104248]	4.77
$\Delta\varepsilon_3$	1	[0.744036, 1.25534]	25.57	[0.863699, 1.13135]	13.41	[0.969137, 1.02878]	2.98
σ_{DC}	10^{-8}	[9.80464e-09, 1.02048e-08]	1.99	[9.90468e-09, 1.01048e-08]	1.00	[9.99473e-09, 1.00147e-08]	0.09
CPU (s)		213 344		16 317		4	

Table 3. Estimated parameters and CPU time for different values of the unique subpaving precision: $\eta = 10^{-1}$ and 10^{-2} . The noise amplitude value is specified at $10^{-1}\%$.

Param.	True Value	$\eta = 10^{-1}$		$\eta = 10^{-2}$	
		Interval Solution	Qe (%)	Interval Solution	Qe (%)
ε_∞	10	[9.97936, 10.0186]	0.19	[9.98838, 10.0116]	0.11
τ_0	10^{-6}	[9.37855e-07, 1.05118e-06]	5.69	[9.85267e-07, 1.01413e-06]	1.44
$\Delta\varepsilon_0$	3	[2.84898, 3.1191]	4.52	[2.96231, 3.0363]	1.23
τ_1	10^{-5}	[8.27883e-06, 1.22447e-05]	19.32	[9.64662e-06, 1.04131e-05]	3.82
$\Delta\varepsilon_1$	2	[1.77812, 2.23172]	11.31	[1.9483, 2.04578]	2.44
τ_2	10^{-4}	[9.19653e-05, 0.000106982]	7.54	[9.85915e-05, 0.000101417]	1.41
$\Delta\varepsilon_2$	6	[5.76801, 6.22047]	3.77	[5.95728, 6.03932]	0.68
τ_3	10^{-3}	[0.000813123, 0.00122841]	20.34	[0.000947464, 0.00104248]	4.77
$\Delta\varepsilon_3$	1	[0.871645, 1.2026]	15.95	[0.969137, 1.02878]	2.98
σ_{DC}	10^{-8}	[9.99473e-09, 1.00147e-08]	0.09	[9.99473e-09, 1.00147e-08]	0.09
CPU (s)		5		45	

Table 4. Estimated parameters and CPU time for different values of the unique subpaving precision: $\eta = 10^{-1}$, 10^{-2} and 10^{-3} . The noise amplitude value is specified at $10^{-2}\%$.

Param.	True Value	$\eta = 10^{-1}$		$\eta = 10^{-2}$		$\eta = 10^{-3}$	
		Interval Solution	Qe (%)	Interval Solution	Qe (%)	Interval Solution	Qe (%)
ε_∞	10	[9.99388, 10.0059]	0.06	[9.99802, 10.0019]	0.01	[9.99885, 10.0011]	0.01
τ_0	10^{-6}	[9.82433e-07, 1.01951e-06]	1.85	[9.94288e-07, 1.00575e-06]	0.57	[9.98768e-07, 1.00127e-06]	0.12
$\Delta\varepsilon_0$	3	[2.95766, 3.05378]	1.59	[2.98687, 3.01344]	0.44	[2.99673, 3.00354]	0.11
τ_1	10^{-5}	[9.17677e-06, 1.12404e-05]	10.10	[9.83277e-06, 1.02159e-05]	1.91	[9.96283e-06, 1.00345e-05]	0.35
$\Delta\varepsilon_1$	2	[1.91949, 2.13244]	5.25	[1.97581, 2.02248]	1.16	[1.99568, 2.00465]	0.22
τ_2	10^{-4}	[9.56024e-05, 0.00010542]	4.88	[9.92525e-05, 0.000100839]	0.79	[9.9882e-05, 0.000100102]	0.11
$\Delta\varepsilon_2$	6	[5.87705, 6.14005]	2.18	[5.97356, 6.01963]	0.38	[5.99611, 6.00391]	0.06
τ_3	10^{-3}	[0.000863667, 0.001104]	12.21	[0.000984383, 0.00102168]	1.85	[0.000995172, 0.00100458]	0.47
$\Delta\varepsilon_3$	1	[0.865884, 1.14394]	13.83	[0.982985, 1.0179]	1.74	[0.997101, 1.00283]	0.28
σ_{DC}	10^{-8}	[1.00037e-08, 1.00057e-08]	0.01	[1.00037e-08, 1.00057e-08]	0.01	[1.00037e-08, 1.00057e-08]	0.01
CPU (s)		3		4		54	

6.4. Test of PSADE with the stopping criterion based on percentages

The relevance of the stopping criterion based on differentiated subpaving precisions specified by percentages given by Equation (14) is now tested based on a set of experiments run for different percentages. This is achieved by comparing the convergence of \mathbf{P}_{SADE} in these experiments to the one in the experiments of the previous section done with a unique subpaving precision. The impact of different percentages is also evaluated and

discussed.

To illustrate the numerical behavior of the algorithm **PSADE** using the percentage stopping criterion, a first set of experiments were run with the values of the percentages at $\ell_s = 2\%$, $s = 1, \dots, 4$ and varying the noise amplitude (see Table 5). A second set of experiments were run with a noise amplitude at 1% and varying the values of ℓ_s (see Table 6). The ℓ_s , $s = 1, \dots, 4$, have been given the same value but nothing requires it. For convenience in analyzing the results, one of the experiments is reported twice, in the middle column of Table 5 and in the first column of Table 6.

In Tables 5 and 6, we can observe that, for a specified value of ℓ_s , the CPU time and the width of the estimated parameter intervals increases (i.e., the value of **Qe** increases) as the noise amplitude increases. This is again not surprising. We can also observe that for a specified value of the noise amplitude, the width of the estimated parameter intervals decreases and the CPU time increases as the percentages ℓ_s decrease. The smaller the values of ℓ_s , the higher is the CPU time and the better the numerical quality of the parameter estimation. We can finally notice that the high frequency permittivity ε_∞ and the DC-conductivity σ_{DC} are well estimated in all cases. The explanation provided about the numerical behavior of the algorithm **PSADE** with a precision η , applies to **PSADE** using the stopping criterion based on percentages as well.

When the problem is difficult, i.e., when we have a lot of measurements, a large number of relaxation modes and a relatively high noise amplitude, then the algorithm **PSADE** using a unique subpaving precision η , requires significant CPU time, especially when the value of η is sufficiently small. In such cases, the stopping criterion based on the unique subpaving precision η does not adapt well with the dielectric spectroscopy problem, primarily because of the heterogeneous nature of the parameters to be estimated. Let us show some numerical results that compare the CPU time and the estimated parameter intervals using the two stopping criteria. We specified the noise amplitude and varied the unique subpaving precision η and the values of ℓ_s (see Tables 7, 8). If we consider the case where the noise amplitude is specified at 2% (Tables 7), we obtain about the same quality of estimation with the two stopping criteria but 675 seconds are needed for solving the problem with the unique subpaving precision criterion, which means a reduction of 46% compared to the run of **PSADE** with a unique subpaving precision $\eta = 5 \cdot 10^{-2}$. Furthermore, note that the quality of estimation is slightly better with the percentage criterion. This shows how the stopping criterion based on the percents can be an effective complementary tool in the algorithm **PSADE** compared to the other stopping criterion.

7. Conclusion

This work shows that today's error-bounded parameter estimation methods based on interval analysis can advantageously compete with probabilistic frameworks, particularly when the model presents non linearities and uncertainties that are poorly characterized. This paper renews such an bounded-error estimation method that was proposed for solving the dielectric relaxation parameter estimation problem and implemented by the

Table 5. Estimated parameters and CPU time for different values of the noise amplitude: 3%, 1% and $10^{-1}\%$. The values of ℓ_s are specified at $\ell_1 = \ell_2 = \ell_3 = \ell_4 = 2\%$.

		3%		1%		$10^{-1}\%$	
Param.	True Value	Interval Solution	Qe (%)	Interval Solution	Qe (%)	Interval Solution	Qe (%)
ε_∞	10	[9.67232,10.318]	3.23	[9.88706,10.1119]	1.12	[9.98208,10.0169]	0.17
τ_0	10^{-6}	[8.62079e-07,1.12033e-06]	13.02	[9.34766e-07,1.07021e-06]	6.75	[9.65565e-07,1.03296e-06]	3.37
$\Delta\varepsilon_0$	3	[2.60376,3.3119]	11.97	[2.77898,3.20568]	7.12	[2.90233,3.08501]	3.05
τ_1	10^{-5}	[6.26434e-06,1.58918e-05]	43.45	[7.66947e-06,1.32456e-05]	26.66	[8.65964e-06,1.12657e-05]	13.07
$\Delta\varepsilon_1$	2	[1.46941,2.47974]	25.58	[1.70411,2.29111]	14.69	[1.85319,2.14902]	7.39
τ_2	10^{-4}	[8.02226e-05,0.000122706]	20.93	[9.05798e-05,0.000110898]	10.08	[9.38478e-05,0.000104321]	5.28
$\Delta\varepsilon_2$	6	[5.15137,6.57906]	12.17	[5.57391,6.34806]	6.49	[5.74851,6.29356]	4.52
τ_3	10^{-3}	[0.000466601,0.00250287]	68.57	[0.000699402,0.00144921]	34.89	[0.000873788,0.00113675]	13.07
$\Delta\varepsilon_3$	1	[0.5418,1.53121]	47.72	[0.785532,1.2233]	21.79	[0.885213,1.13554]	12.38
σ_{DC}	10^{-8}	[9.70459e-09,1.03049e-08]	3.00	[9.90468e-09,1.01048e-08]	1.00	[9.99473e-09,1.00147e-08]	0.09
CPU (s)		1 688		106		6	

Table 6. Estimated parameters and CPU time for different values of ℓ_s , $s = 1, \dots, 4$. The noise amplitude value is specified at 1%.

		$\ell_1 = 2\%, \ell_2 = 2\%$ $\ell_3 = 2\%, \ell_4 = 2\%$		$\ell_1 = 1\%, \ell_2 = 1\%$ $\ell_3 = 1\%, \ell_4 = 1\%$		$\ell_1 = 0.5\%, \ell_2 = 0.5\%$ $\ell_3 = 0.5\%, \ell_4 = 0.5\%$	
Param.	True Value	Interval Solution	Qe (%)	Interval Solution	Qe (%)	Interval Solution	Qe (%)
ε_∞	10	[9.88706,10.1119]	1.12	[9.89168,10.1078]	1.08	[9.89356,10.1059]	1.06
τ_0	10^{-6}	[9.34766e-07,1.07021e-06]	6.75	[9.53877e-07,1.04618e-06]	4.61	[9.6142e-07,1.03436e-06]	3.65
$\Delta\varepsilon_0$	3	[2.77898,3.20568]	7.12	[2.85561,3.13844]	4.71	[2.8929,3.10286]	3.50
τ_1	10^{-5}	[7.66947e-06,1.32456e-05]	26.66	[8.31614e-06,1.20926e-05]	18.50	[8.70357e-06,1.15543e-05]	14.07
$\Delta\varepsilon_1$	2	[1.70411,2.29111]	14.6926	[1.79932,2.19654]	9.9408	[1.85014,2.14509]	7.3826
τ_2	10^{-4}	[9.05798e-05,0.000110898]	10.08	[9.33716e-05,0.000107582]	7.07	[9.43212e-05,0.000105961]	5.81
$\Delta\varepsilon_2$	6	[5.57391,6.34806]	6.49	[5.71269,6.24629]	4.46	[5.78437,6.19392]	3.41
τ_3	10^{-3}	[0.000699402,0.00144921]	34.89	[0.000750738,0.00136385]	28.99	[0.000777802,0.00132307]	25.95
$\Delta\varepsilon_3$	1	[0.785532,1.2233]	21.79	[0.839032,1.16135]	16.11	[0.861732,1.13365]	13.62
σ_{DC}	10^{-8}	[9.90468e-09,1.01048e-08]	1.00	[9.90468e-09,1.01048e-08]	1.00	[9.90468e-09,1.01048e-08]	1.00
CPU (s)		106		364		2 888	

algorithm **SADE**. **SADE** indeed has serious limitations due to the ill-conditioned characteristics of the problem and the high number of parameters to be estimated when the number of relaxations increases. Its convergence time may drastically increase and the algorithm may even suffer overflows.

Table 7. Comparison of the CPU time and the estimated parameter intervals associated with the quality of estimation \mathbf{Qe} for $\ell_1 = \ell_2 = \ell_3 = \ell_4 = 1.5\%$ and $\eta = 5 \cdot 10^{-2}$.

The noise amplitude is specified at 2%					
		$\eta = 5 \cdot 10^{-2}$		$\ell_1 = 1.5\%, \ell_2 = 1.5\%$ $\ell_3 = 1.5\%, \ell_4 = 1.5\%$	
Param.	True Value	Interval Solution	\mathbf{Qe} (%)	Interval Solution	\mathbf{Qe} (%)
ε_∞	10	[9.78384,10.2133]	2.14	[9.78196,10.2138]	2.15
τ_0	10^{-6}	[8.90453e-07,1.10826e-06]	10.89	[8.97687e-07,1.08752e-06]	9.56
$\Delta\varepsilon_0$	3	[2.64955,3.27346]	10.53	[2.69855,3.2666]	9.52
τ_1	10^{-5}	[6.79253e-06,1.40746e-05]	34.89	[6.93139e-06,1.40746e-05]	34.00
$\Delta\varepsilon_1$	2	[1.54727,2.39001]	21.40	[1.61092,2.37545]	19.17
τ_2	10^{-4}	[8.39734e-05,0.000115478]	15.79	[8.5244e-05,0.000115478]	15.06
$\Delta\varepsilon_2$	6	[5.41501,6.37294]	8.12	[5.38745,6.46636]	9.10
τ_3	10^{-3}	[0.000537612,0.00193145]	56.45	[0.000571263,0.00181056]	52.03
$\Delta\varepsilon_3$	1	[0.66999,1.40373]	35.38	[0.674927,1.36862]	33.94
σ_{DC}	10^{-8}	[9.80464e-09,1.02048e-08]	1.99	[9.80464e-09,1.02048e-08]	1.99
CPU (s)		1 260		675	

Table 8. Comparison of the CPU time and the estimated parameter intervals associated with the quality of estimation \mathbf{Qe} for $\ell_1 = \ell_2 = \ell_3 = \ell_4 = 3\%$ and $\eta = 10^{-1}$.

The noise amplitude is specified at 3%					
		$\eta = 10^{-1}$		$\ell_1 = 3\%, \ell_2 = 3\%$ $\ell_3 = 3\%, \ell_4 = 3\%$	
Param.	True Value	Interval Solution	\mathbf{Qe} (%)	Interval Solution	\mathbf{Qe} (%)
ε_∞	10	[9.66234,10.3222]	3.30	[9.666,10.3236]	3.28
τ_0	10^{-6}	[7.63506e-07,1.18051e-06]	21.45	[8.27883e-07,1.14444e-06]	16.05
$\Delta\varepsilon_0$	3	[2.21563,3.44029]	21.65	[2.40866,3.42523]	17.42
τ_1	10^{-5}	[4.56242e-06,1.94564e-05]	62.00	[5.32798e-06,1.79435e-05]	54.21
$\Delta\varepsilon_1$	2	[1.17292,2.71525]	39.66	[1.28377,2.72364]	35.93
τ_2	10^{-4}	[7.10497e-05,0.000132188]	30.08	[7.39845e-05,0.000130387]	27.59
$\Delta\varepsilon_2$	6	[4.63329,6.55392]	17.16	[4.75415,6.77197]	17.50
τ_3	10^{-3}	[0.000360357,0.00294273]	78.18	[0.000404969,0.00319085]	77.47
$\Delta\varepsilon_3$	1	[0.457846,1.93287]	61.69	[0.475287,1.78991]	58.03
σ_{DC}	10^{-8}	[9.70459e-09,1.03049e-08]	3.00	[9.70459e-09,1.03049e-08]	3.00
CPU (s)		687		409	

This paper makes an analysis of the reasons of these limitations and proposes a preconditioner and a new stopping criterion based on percentages that adapts the size of the subpaving precision to the magnitude of the variables at hand. These features are implemented by the algorithm **PSADE** and are shown to significantly improve the performances.

The empirical evaluation performed has tested **PSADE** on a variety of dielectric spectra scenarios which have allowed us to draw conclusions about the impact of the different tunings. The scenarios have been obtained by simulation. We are currently working on real experiments and will report our results in the near future.

On a theoretical ground, a point of interest would be to prove theoretically the advantage of preconditioning the prior parameter search space by considering in turn subsets of parameters ordered by their orders of magnitude. In addition, whereas the contractor constructed for **PSADE** has required the identification of every primitive constraint and to write down the different possible causal propagations, it would be interesting to test the recently proposed contractor HC4. HC4 indeed relies on the constraint narrowing operator HC4-revise [23] that works from the computational tree of user specified constraints and does not require to decompose the constraints into primitive constraints.

Acknowledgements

This work was held with the financial support of the French National Research Agency (ANR 11-JS09-003-01 “MICPAC”, JCJC 2011 program).

References

- [1] R. C. Aster, B. Borchers, C. H. Thurber, Parameter estimation and inverse problems, Academic Press, 2012.
- [2] E. Walter, L. Pronzato, Identification of parametric models from experimental data, Springer, 1997.
- [3] A. R. Blythe, Electrical properties of polymers, Cambridge University Press, 1979.
- [4] P. J. W. Debye, Polar molecules, The Chemical Catalog Company, inc., New York, 1929.
- [5] S. Havriliak, S. J. Havriliak, Dielectric and mechanical relaxation in materials, Hanser, Munich, 1997.
- [6] S. Corezzi, D. Fioretto, R. Casalini, P. Rolla, Glass transition of an epoxy resin induced by temperature, pressure and chemical conversion: a rationale based on configurational entropy, *Journal of Non-Crystalline Solids* 307-310 (2002) 281–287.
- [7] M. Ramanujam, V. Wachtendorf, P. J. Purohit, R. Mix, A. Schönhals, J. F. Friedrich, A detailed dielectric relaxation spectroscopy study of artificial {UV} weathered low density polyethylene, *Thermochimica Acta* 530 (0) (2012) 73–78.
- [8] N. Axelrod, E. Axelrod, A. Gutina, A. Puzenko, P. Ben Ishai, Y. Feldman, Dielectric spectroscopy data treatment; i. frequency domain, *Measurement Science and Technology* 15 (2004) 1–10.
- [9] E. Walter, H. Piet-Lahanier, Estimation of parameter bounds from bounded-error data: a survey, *Mathematics and Computers in simulation* 32 (5) (1990) 449–468.
- [10] M. Kieffer, E. Walter, Guaranteed estimation of the parameters of nonlinear continuous-time models: Contributions of interval analysis, *International Journal of Adaptive Control and Signal Processing* 25 (3) (2011) 191–207.
- [11] R. E. Moore, Interval analysis, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1966.
- [12] E. R. Hansen, G. W. Walster, Global optimization using interval analysis, Vol. 264, CRC Press, 2004.
- [13] L. Jaulin, M. Kieffer, O. Didrit, E. Walter, Applied interval analysis: with examples in parameter and state estimation, robust control and robotics, Springer Verlag, 2001.
- [14] M. Kieffer, L. Jaulin, E. Walter, D. Meizel, Robust autonomous robot localization using interval analysis, *Reliable Computing* 6 (3) (2000) 337–362.
- [15] T. Raïssi, N. Ramdani, Y. Candau, Bounded error moving horizon state estimator for nonlinear continuous-time systems: application to a bioprocess system, *Journal of Process control* 15 (5) (2005) 537–545.
- [16] V. Puig, J. Quevedo, T. Escobet, F. Nejjari, S. de las Heras, Passive robust fault detection of dynamic processes using interval models, *Control Systems Technology, IEEE Transactions on* 16 (5) (2008) 1083–1089.

- [17] L. Jaulin, E. Walter, Set inversion via interval analysis for nonlinear bounded-error estimation, *Automatica J. IFAC* 29 (4) (1993) 1053–1064.
- [18] T. Raïssi, L. Ibos, N. Ramdani, Y. Candau, Guaranteed method for the estimation of dielectric relaxation model parameters, in: *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, Vol. 1, 2004, pp. 111–114.
- [19] T. Raïssi, L. Ibos, N. Ramdani, Y. Candau, Analyse de spectres de relaxation diélectrique par inversion ensembliste : une première approche, *Revue Internationale de Génie Electrique* 8 (1) (2005) 97–117.
- [20] A. Brochier, M. Aufray, W. Possart, Dielectric spectra analysis: Reliable parameter estimation using interval analysis, in: A. Oechsner, L. F. da Silva, H. Altenbach (Eds.), *Materials with Complex Behaviour*, WILEY, 2010, pp. 99–123.
- [21] H. Ratschek, J. Rokne, *New computer methods for global optimization*, Ellis Horwood Series: Mathematics and its Applications, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1988.
- [22] E. R. Hansen, *Global optimization using interval analysis*, Vol. 165 of *Monographs and Textbooks in Pure and Applied Mathematics*, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
- [23] F. Benhamou, F. Goualard, F. Granvilliers, J. Puget, Revising hull and box consistency, in: *Proceedings of the International Conference on Logic Programming*, Las Cruces, New Mexico, 1999, pp. 230–244.
- [24] G. Chabert, L. Jaulin, Contractor programming, *Artificial Intelligence* 173 (2009) 1079–1100.
- [25] L. Jaulin, M. Kieffer, O. Didrit, E. Walter, *Applied interval analysis*, Springer-Verlag London Ltd., London, 2001.
- [26] L. Michel, P. V. Hentenryck, Helios: A modeling language for global optimization and its implementation in newton, *Theor. Comput. Sci.* 173 (1) (1997) 3–48.
- [27] P. V. Hentenryck, L. Michel, F. Benhamou, Newton - constraint programming over nonlinear constraints, *Sci. Comput. Program.* 30 (1-2) (1998) 83–118.
- [28] A. Neumaier, *Interval methods for systems of equations*, Vol. 37 of *Encyclopedia of Mathematics and its Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [29] E. Davis, Constraint propagation with interval labels, *Artificial Intelligence* 32 (3) (1987) 281–331.
- [30] D. L. Waltz, Generating semantic description from drawings of scenes with shadows, in: P. Winston (Ed.), *The Psychology of Computer Vision*, McGraw-Hill, 1975, pp. 19–91.
- [31] L. Jaulin, Interval constraint propagation with application to bounded-error estimation, *Automatica J. IFAC* 36 (10) (2000) 1547–1552.
- [32] F. Messine, Deterministic global optimization using interval constraint propagation techniques, *RAIRO - Operations Research* 38 (4) (2004) 277–293.
- [33] X.-H. Vu, H. Schichl, D. Sam-Haroud, Using directed acyclic graphs to coordinate propagation and search for numerical constraint satisfaction problems, in: *Tools with Artificial Intelligence*, 2004. ICTAI 2004. 16th IEEE International Conference on, IEEE, 2004, pp. 72–81.
- [34] L. Jaulin, G. Chabert, Resolution of nonlinear interval problems using symbolic interval arithmetic, *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 23 (6) (2010) 1035–1040.
- [35] R. Neuland, J. Nicola, R. Maffei, L. Jaulin, E. Prestes, M. Kolberg, Hybridization of Monte Carlo and set-membership methods for the global localization of underwater robots, in: *Intelligent Robots and Systems (IROS 2014)*, 2014 IEEE/RSJ International Conference on, IEEE, 2014, pp. 199–204.

RÉSUMÉ

La caractérisation et l'évaluation des propriétés physiques, chimiques, physico-chimiques et mécaniques sont un point important dans la compréhension du comportement des assemblages collés polymère/substrat. La spectroscopie diélectrique est une méthode de caractérisation efficace permettant d'étudier la dynamique moléculaire, et permettre aussi un suivi *in situ* de joints collés. La modélisation mathématique de résultats expérimentaux par la méthode de l'analyse par intervalle permet de s'affranchir de nombreux défauts de logiciels utilisés couramment (erreur expérimentale prise en compte dans les calculs du modèle, permet d'accepter ou de rejeter un modèle, ...). Il a été démontré qu'en présence d'un substrat métallique, une compétition avait lieu entre la réaction de polymérisation et des réactions entre les monomères et les substrats métalliques, menant à une interphase (*i.e.* interface d'épaisseur non nulle) ayant des propriétés différentes des propriétés du même polymère en volume. Ces propriétés influent sur l'adhérence entre le polymère époxyde-amine et le substrat d'aluminium. L'adhérence sera caractérisée par un test normé et reliée aux propriétés de l'interphase par diverses techniques. Des vieillissements de systèmes DGEBA-anime/aluminium ont été effectués. Durant ces vieillissements, des tests destructifs et non destructifs ont été effectués afin d'avoir un suivi sur les propriétés des interphases et interfaces de ces joints collés. Les résultats obtenus ont été mis en corrélation afin de pouvoir être capable par l'utilisation de tests non destructifs *in situ*, de pouvoir prévenir une rupture à l'interphase/interface entre l'adhésif et le substrat.

ABSTRACT

Characterization and evaluation of physical, chemical, physico-chemical and mechanical properties are an important point in the comprehension of the behavior of bonded polymer/substrate assemblies. Dielectric spectroscopy is an effective method of characterization to study molecular dynamics, and also allow *in situ* monitoring of bonded joints. Mathematical modeling of experimental results by the method of interval analysis overcomes many shortcomings of commonly used software (experimental error taken into account, accept or reject a model ...). It has been shown that in the presence of a metal substrate, a competition was held between the polymerization reaction and the reactions between the monomers and metal substrates, leading to an interphase (*i.e.* non-zero thickness of interface) having properties different than these of the bulk. These properties influence the adhesion between the epoxy-amine polymer and the aluminum substrate. Adhesion will be characterized by a standardized test and related to the properties of the interphase by various techniques. The aging of DGEBA-anime/aluminum system have been done during this study. During the aging, destructive and non-destructive tests were carried out in order to have a follow-up on the properties of interfaces and interphases of these bonded joints. The results were correlated in order to be able to use an *in situ* non-destructive testing to prevent the rupture at the interphase/interface between the adhesive and the substrate.

Laboratoire du CIRIMAT UMR CNRS 5085

POMES-HADDA Mickaël. Caractérisations et performances des assemblages collés époxyde-amine/aluminium. 2015



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par Mickaël POMES-HADDA
le 16 novembre 2015

Titre :
Caractérisations et performances des assemblages collés époxyde-amine/aluminium.

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière

Unité de recherche :
CIRIMAT UMR CNRS 5085

Directeurs de Thèse :
Francis MAURY
Maëlen AUFRAY

Membres du jury

Lionel FLANDIN, Professeur, INP Grenoble, Rapporteur
Sébastien TOUZAIN, Professeur, Université de La Rochelle, Rapporteur
Valérie NASSIET, Professeur, ENIT, Tarbes, Examinatrice
Lenaik BELEC, Maître de conférences, Université de Toulon, Examinatrice
Francis MAURY, Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse, Directeur de thèse
Maëlen AUFRAY, Maître de conférences, CIRIMAT, Toulouse, Co-directrice de thèse
Louise TRAVE-MASSUYES, Directeur de recherche CNRS, LAAS, Toulouse, Invité
Sombel DIAHAM, Maître de conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse, Invité